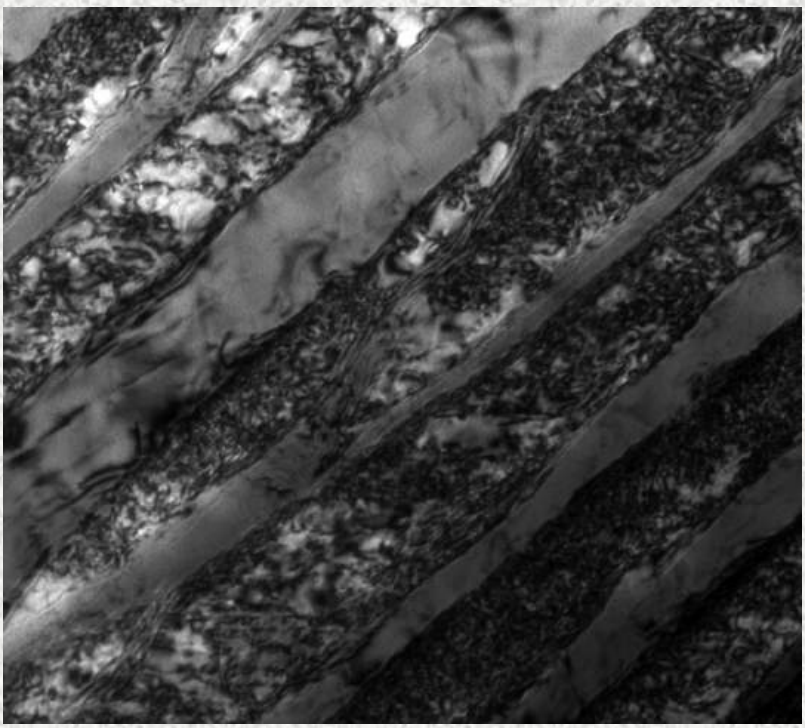
TRANSFORMAÇÕES DE FASES

EM MATERIAIS



ANDRÉ BARROS COTA

Figura da capa. Fonte: o próprio autor.

© 2023 André Barros Cota

Este livro digital é disponibilizado gratuitamente para fins educacionais e pessoais.

A reprodução integral é permitida desde que preservada a autoria e o conteúdo original.

É vedado o uso comercial sem autorização expressa do autor.

Todos os direitos reservados ao autor.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Cota, André Barros
Transformações de fases em materiais [livro eletrônico] / André Barros Cota. -- 1. ed. -- Ouro Preto, MG : Ed. do Autor, 2023.
PDF.

Bibliografia.
ISBN 978-65-00-60936-3

1. Aço - Estruturas 2. Aço - Forjamento 3. Engenharia 4. Materiais - Deterioração 5. Materiais - Especificações 6. Materiais - Manipulação 7. Metalurgia 8. Termodinâmica I. Título.

23-142585 CDD-620.11

Índices para catálogo sistemático:

1. Engenharia de materiais 620.11

Aline Graziele Benitez - Bibliotecária - CRB-1/3129

VERSÃO REVISADA - 2026

Este livro é dedicado à minha esposa Renata Guerra pelo seu incentivo e paciência.

Prefácio

Este livro foi escrito com o objetivo de suprir a literatura técnica em língua portuguesa em um tema que é muito importante para alunos e professores nas áreas de metalurgia, ciência e engenharias de materiais: as **Transformações de Fases em Materiais**.

O livro apresenta um tratamento unificado da termodinâmica e cinética das transformações de fases, dos pontos de vista fenomenológico e atomístico. A base necessária para o entendimento das transformações de fases é descrita nos capítulos 2 a 5. Nos dois primeiros capítulos são apresentados uma revisão de conceitos de termodinâmica, diagramas de fases, cinética, ligações interatômicas e intermoleculares, estrutura cristalina e interfaces nos materiais. Os capítulos 4 e 5 são dedicados ao estudo da difusão atômica em sólidos e da teoria da nucleação e crescimento.

Os demais capítulos tratam do estudo de transformações de fases específicas: solidificação, transformações difusionais (polimórfica, precipitação, eutetoide, massiva, decomposição espinodal, ordenamento e recristalização) e adifusionais (ou martensíticas) em sólidos. No último capítulo descreve-se as transformações de fases em aços: - no resfriamento (as transformações reconstrutivas da austenita em ferrita alotriomórfica, ferrita idiomórfica, ferrita massiva e perlita; as transformações de cisalhamento da austenita em ferrita de Widmanstätten, ferrita acicular, bainita); - no aquecimento (austenitização, esferoidização e revenimento).

Buscou-se apresentar o texto de uma forma didática, usando sistema internacional de unidades (SI). Exemplos qualitativos e quantitativos são discutidos e ao final de cada capítulo são listados exercícios, visando reforçar e fixar os conceitos apresentados.

André Barros Cota

Ouro Preto, outubro de 2026 – MG

Versão revisada

Autor



Sou engenheiro metalúrgico, mestre em Física e doutor em Metalurgia Física e professor titular aposentado da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Ao longo de meus 36 anos de atuação como professor no Departamento de Física da UFOP, lecionei, entre 2000 e 2018, as disciplinas de Termodinâmica dos Materiais, Transformações de Fases e Estrutura e Propriedades de Metais, na graduação. Na pós-graduação em Engenharia de Materiais (REDEMAT), ministrei, entre 2005 e 2018, as disciplinas de Termodinâmica das Transformações de Fases e Tratamentos Térmicos de Metais e Ligas. Minhas atividades de orientação e publicação concentraram-se no estudo das transformações de fases no estado sólido, bem como da estrutura e das propriedades dos aços. Em 2020, disponibilizei gratuitamente, em formato PDF, o livro *Termodinâmica de Materiais* (download gratuito: *https://site.gorceix.org.br/jornais/livros*)

E-mail: abarroscota@gmail.com

Conteúdo

Prefácio ii
Autor iii

Capítulo 1- Introdução **01**
1.1 Conceitos gerais 01
1.2 Classificação das transformações de fases 02
1.2.1 Características das transformações por nucleação e crescimento 05
1.2.2 Características das transformações martensíticas 06

Capítulo 2- Termodinâmica & Cinética **07**
2.1 Introdução 07
2.2 Termodinâmica 07
2.2.1 Leis da Termodinâmica 07
a) Entalpia e energia livre de Gibbs 09
b) Capacidade térmica molar 10
2.2.2 Equilíbrio e espontaneidade 11
2.2.3 Sistemas com um componente 14
a) Estabilidade relativa 15
b) Força motriz para a transformação de fase 18
c) Diagramas de fases unários 19
d) Sistema unário e pressão variável 20
e) Transformações alotrópicas e polimórficas 22
2.2.4 Soluções binárias 23
a) Conceitos gerais 23
b) Variação da energia livre de Gibbs devido a formação de uma solução binária 25
c) Modelos termodinâmicos de soluções 28
d) Atividade e coeficiente de atividade dos componentes 32
e) Soluções reais 34
f) Fases terminais e intermediárias 34
2.2.5 Diagramas de fases binários 35
a) Regra das fases de Gibbs 36
b) Regra da alavanca 37
c) Equilíbrio de duas fases 37
d) Diagrama de fases isomorfo 38
e) Diagrama de fases com falha de miscibilidade 41
f) Transformações de fases invariantes 41
2.2.6 Diagramas de fases ternários 45
2.3 Cinética 48
2.3.1 Constante de equilíbrio 49
2.3.2 Equação de Arrhenius 50
Referências 54
Exercícios 54

Capítulo 3- Estruturas e Interfaces dos materiais **57**
3.1 Introdução 57
3.2 Estrutura dos materiais 57
3.2.1 Ligações interatômicas e intermoleculares 57
a) Ligações primárias 58
b) Ligações secundárias 59
3.2.2 Estrutura cristalina 60
a) Sistemas cristalinos. Direções e planos cristalográficos 61
b) Cristais metálicos 66
c) Cristais iônicos 69
d) Cristais covalentes 72
e) Monocristais e policristais 72
f) Sólidos não cristalinos ou amorfos 73
3.2.3 Estrutura de defeitos 74
a) Defeitos pontuais 75
b) Defeitos lineares – Discordâncias 83
c) Defeitos superficiais e volumétricos 85
3.3 Interfaces nos materiais 86
3.3.1 Definições 86
3.3.2 Interfaces sólido-vapor 87
3.3.3 Contornos de grãos 90
a) Contornos de baixo ângulo 91
b) Contornos de alto ângulo 91
3.3.4 Interfaces interfásicas 93
a) Interface coerente 94
b) Interface semicoerente 95
c) Interface incoerente 96
3.3.5 Interação da segunda fase com o contorno de grão 96
3.3.6 Morfologia das fases. Microestrutura 98
Referências 102
Exercícios 103

Capítulo 4- Difusão em sólidos **106**
4.1 Introdução 106
4.2 Conceitos e definições 106
4.3 Equações da Difusão. Leis de Fick 110
4.3.1 1ª lei de Fick 111
4.3.2 Efeito da temperatura sobre o coeficiente de difusão 112
4.3.3 Estado estacionário 114
4.3.4 2ª lei de Fick 118
4.3.5 Soluções e aplicações da equação da difusão 121
a) Sistema finito. Homogeneização da concentração de soluto 121
b) Sistema semi-infinito. Difusão com concentração superficial de soluto constante 125
c) Sistema semi-infinito. Concentração superficial muita baixa 128
d) Dois sistemas semi-infinitos. Difusão do soluto 130
e) Sistema com fonte finita: filme fino plano 130
4.4 Mecanismos atômicos de difusão 132
4.4.1 Mecanismo de difusão por lacunas 133
4.4.2 Mecanismo de difusão intersticial 133

4.5 Mobilidade atômica e o coeficiente de difusão 134
4.5.1 Definição de mobilidade atômica 134
4.5.2 Relação entre mobilidade atômica e difusividade 135
4.5.3 Forças motrizes externas 137
4.6 Difusão intersticial 137
4.6.1 Relação entre a frequência de saltos e a difusividade 138
4.6.2 Temperatura e difusividade 140
4.7 Difusão substitucional 143
4.7.1 Autodifusão em um sólido elementar 143
4.7.2 Difusão de lacunas 146
4.7.3 Efeito Kirkendall. Interdifusão 147
4.8 Difusão em óxidos cristalinos e cristais iônicos 153
4.8.1 Autodifusão em óxidos cristalinos 153
4.8.2 Difusão e condutividade de íons 159
4.9 Caminhos de alta difusividade 162
4.9.1 Difusão através de contornos de grãos 163
4.9.2 Cinética de difusão intergranular 166
4.9.3 Modelos para determinação de coeficiente de difusão intergranular 168
4.10 Difusão em materiais amorfos 171
Referências 173
Exercícios 174

Capítulo 5- Cinética de Nucleação e Crescimento 178
5.1 Introdução 178
5.2 Cinética de nucleação 179
5.2.1 Força motriz para a transformação de fase 179
5.2.2 Nucleação na transformação de fase líquido-sólido – Sistema unário 181
a) Nucleação homogênea 181
b) Nucleação heterogênea 186
c) Taxa de nucleação 189
5.2.3 Nucleação na transformação de fase no estado sólido 196
a) Nucleação homogênea em sólidos 196
b) Nucleação heterogênea em sólidos 199
c) Taxa de nucleação heterogênea em sólidos 202
5.3 Cinética de crescimento 203
5.3.1 Crescimento controlado pela interface 205
5.3.2 Crescimento controlado por difusão 207
5.4 Cinética de transformações de fases 211
5.5 Diagramas TTT (Transformação-Tempo-Temperatura) 217
Referências 219
Exercícios 219

Capítulo 6- Transformações líquido-sólido. Solidificação 223
6.1 Introdução 223
6.2 Fase líquida 223
6.3 Força motriz para a solidificação 224
6.4 Interface sólido-líquido 226
6.4.1 Natureza da interface sólido-líquido em escala atômica 226

6.4.2 Crescimento dos cristais 227
a) Crescimento contínuo 227
b) Crescimento lateral 228
c) Crescimento espiral 229
6.4.3 Morfologia da interface sólido-líquido em escala microscópica 230
6.5 Solidificação de metais 233
6.5.1 Solidificação de metais puros 233
6.5.2 Solidificação de ligas metálicas monofásicas 234
a) Solidificação em condições de equilíbrio 236
b) Solidificação sem difusão no sólido e mistura perfeita no líquido 237
c) Solidificação sem difusão no sólido e com difusão no líquido 241
d) Solidificação dendrítica em ligas metálicas 245
e) Fusão zonal. Purificação de metais 248
f) Microssegregação 251
6.5.3 Solidificação de ligas eutéticas 252
6.5.4 Solidificação de ligas peritéticas 255
6.5.5 Solidificação de lingotes. Fundição 258
a) Estrutura dos lingotes 259
b) Tamanho de grão dos lingotes 260
6.6 Solidificação e cristalização de materiais não cristalinos 262
6.6.1 Solidificação e cristalização 262
6.6.2 Transição vítrea 265
6.6.3 Vitrocerâmicas 266
6.6.4 Vidros metálicos 267
Referências 267
Exercícios 269

Capítulo 7- Transformações difusionais por nucleação e crescimento 272
7.1 Introdução 272
7.2 Transformações polimórficas 274
7.3 Precipitação 275
7.3.1 A precipitação da segunda fase 276
7.3.2 Precipitação de uma solução sólida supersaturada 278
a) Tratamento térmico típico 278
b) Mecanismos de endurecimento 281
c) Teoria da precipitação 282
7.3.3 Coalescimento de precipitados 299
7.3.4 Envelhecimento natural 301
7.4 Transformação de fase eutetoide 301
7.4.1 A transformação eutetoide 301
7.4.2 Estrutura do constituinte eutetoide 302
7.4.3 Nucleação e crescimento 304
7.4.4 Precipitação celular 308
7.5 Transformações massivas 310
7.5.1 Natureza da transformação massiva 310
7.5.2 Termodinâmica e cinética 311
Referências 314
Exercícios 316
Anexo 319

Capítulo 8- Transformações difusionais contínuas **321**
8.1 Introdução 321
8.2 Decomposição espinodal 321
8.2.1 Falha de miscibilidade e regiões espinodais nos diagramas de fases 321
8.2.2 Termodinâmica da decomposição espinodal 325
8.2.3 Cinética da decomposição espinodal 330
a) Coeficiente de interdifusão negativo 330
b) Equação de difusão 332
c) Efeito da energia de deformação 336
8.2.4 Sistemas que apresentam decomposição espinodal 337
8.3. Transformação ordem-desordem 339
8.3.1 Ordenamento atômico em ligas. Super-retículos 340
a) Parâmetro de ordem de longo alcance (ξ) 342
b) Parâmetro de ordem de curto alcance (φ) 342
c) Fases ordenadas 343
8.3.2 Termodinâmica e cinética da transformação ordem-desordem 346
Referências 352
Exercícios 353

Capítulo 9- Recristalização. Crescimento de grão **355**
9.1 Introdução 355
9.2 O estado deformado 358
9.3 Recuperação 360
9.4 Recristalização 363
9.4.1 Nucleação da recristalização 364
a) Nucleação por migração de contornos pré-existentes induzida por deformação 365
b) Nucleação por migração de contornos de baixo ângulo 365
c) Nucleação por coalescimento de subgrão 366
9.4.2 Sítios de nucleação da recristalização 367
9.4.3 Mobilidade do contorno de alto ângulo 368
9.4.4 Cinética de recristalização 371
9.4.5 Temperatura de recristalização 373
9.4.6 Fatores que afetam a recristalização 373
a) Temperatura e tempo de recozimento 374
b) Quantidade de deformação a frio 375
c) Pureza do metal 376
d) Tamanho de grão inicial 376
e) Temperatura de deformação e taxa de aquecimento 377
9.4.7 Tamanho do grão recristalizado 378
9.4.8 Leis da recristalização 380
9.5 Crescimento de grão 381
9.5.1 Crescimento de grão normal 382
a) Força motriz 383
b) Cinética de crescimento de grão 384
c) Fatores que afetam o crescimento de grão 385
9.5.2 Crescimento de grão anormal ou recristalização secundária 387
9.6 Textura cristalográfica de deformação e recristalização 388
Referências 389
Exercícios 390

Capítulo 10- Transformações Martensíticas **394**
10.1 Introdução 394
10.2 Características das transformações martensíticas 395
10.2.1 Transformação adifusional 396
10.2.2 Plano de hábito 397
10.2.3 Relação de orientação entre a martensita e austenita 398
10.2.4 Estrutura da interface 399
10.2.5 Deformação de forma 400
10.2.6 Tipos de transformações martensíticas 404
a) Transformação atérmica 404
b) Transformação isotérmica 405
c) Transformação explosiva 407
d) Transformação induzida por deformação 408
10.3 Estrutura cristalina da martensita 410
10.3.1 Ligas ferrosas 410
10.3.2 Ligas não ferrosas 411
10.3.3 Cerâmicas 411
10.4 Deformação de Bain 412
10.5 Teoria fenomenológica da transformação martensítica 415
10.6 Morfologias das martensitas ferrosas 417
10.6.1 Martensita com morfologia de ripas 419
10.6.2 Martensita com morfologia de placas 420
10.7 Temperatura de início de formação da martensita 422
10.8 Cinética da transformação martensítica 424
10.8.1 Termodinâmica da transformação martensítica 424
10.8.2 Nucleação da martensita 425
10.8.3 Crescimento da martensita 427
10.8.4 Cinética global da transformação martensítica 427
a) Formação da martensita atérmica 428
b) Formação da martensita isotérmica 429
10.8.5 Estabilização térmica 429
10.9 Martensita termoelástica e não termoelástica 431
10.9.1 Transformação martensítica termoelástica 431
10.9.2 Transformação martensítica não termoelástica 433
10.10 Efeito memória de forma 433
Referências 436
Exercícios 438

Capítulo 11- Transformações de Fases em Aços **441**
11.1 Introdução 441
11.2 Conceitos gerais 441
11.2.1 Alotropia do ferro 441
11.2.2 Aços 442
11.2.3 Classificação da evolução microestrutural nos aços: resfriamento e aquecimento 443
11.3 Transformações de fases no equilíbrio 445
11.3.1 Diagrama de fases Fe-C/Fe-Fe_3C 445
11.3.2 Temperatura críticas 447
11.3.3 Microestruturas previstas pelo diagrama Fe-Fe_3C 448
11.3.4 Solubilidade do carbono na ferrita e na austenita 451
11.3.5 Efeito dos elementos de liga 453

11.4 Transformações de fases fora do equilíbrio 455
11.4.1 Diagramas TTT e TRC 455
a) Diagrama TTT 455
b) Diagrama TRC 457
11.4.2 Microestruturas Ferríticas 458
a) Ferrita alotriomórfica e idiomórfica 459
b) Ferrita de Widmanstätten 463
c) Microestruturas ferríticas em aços de baixo e ultrabaixo carbono 465
11.4.3 Cementita proeutetoide 469
11.4.4 Perlita 469
a) Introdução 469
b) Morfologia da perlita 471
c) Nucleação da perlita 471
d) Crescimento da perlita 474
e) Cinética de formação da perlita 480
f) Elementos de liga e formação da perlita 484
g) Perlita divorciada 486
11.4.5 Bainita 486
a) Introdução 486
b) Microestrutura dos aços bainíticos 487
c) Bainita superior e bainita inferior 491
d) Bainita nanoestruturada 495
e) Mecanismos da transformação bainítica 496
f) Termodinâmica e cinética 499
g) Efeito dos elementos de liga 503
11.4.6 Ferrita acicular 505
a) Características gerais e morfologia 505
b) Mecanismo de transformação 506
c) Parâmetros que influenciam a formação da ferrita acicular 507
11.4.7 Sumário das características dos produtos das transformações de fases 510
11.4.8 Fatores que influenciam as transformações de fases 511
a) Composição química 512
b) Tamanho de grão austenítico 512
c) Homogeneidade da austenita 513
11.4.9 Diagramas TTT e TRC: previsão de microestruturas 515
11.5 Evolução da microestrutura durante o reaquecimento 518
11.5.1 Formação da austenita no aquecimento 518
a) Efeito da microestrutura inicial na formação da austenita 521
b) Efeito da taxa de aquecimento na formação da austenita 523
c) Efeito da composição química na formação da austenita 523
d) Crescimento de grão austenítico 524
11.5.2 Esferoidização 525
11.5.3 Revenimento 528
Referências 531
Exercícios 536

Soluções dos exercícios 543

Capítulo 1. Introdução

1.1 CONCEITOS GERAIS

As transformações de fases que podem ocorrer nos materiais proporcionam um conhecimento essencial para o estudo da metalurgia, da ciência e engenharia de materiais. Para se discutir a teoria das mudanças de fases é apropriado primeiro definir os termos fase e transformação de fase.

De uma perspectiva macroscópica as fases podem ser identificadas utilizando um conjunto de propriedades termodinâmicas baseadas na termodinâmica clássica. A **fase** é uma porção homogênea e fisicamente distinta de um sistema termodinâmico delimitado no espaço por uma superfície, chamada uma interface interfásica. A fase é caracterizada pelo seu estado de agregação (sólido, líquido ou vapor/gás), estrutura cristalina (se no estado sólido) e composição química. Cada fase em um sistema material geralmente exibe um conjunto característico de propriedades físicas, mecânicas e químicas e, em princípio, é mecanicamente separável como um todo. Duas fases são distinguíveis se elas representam diferentes estados de agregação, diferentes arranjos estruturais na fase sólida ou têm diferentes composições químicas.

A fase é uma descrição da estrutura de um material em escala bem superior à das dimensões atômicas e moleculares e é uma característica importante dos materiais. As fases e suas distribuições são características dinâmicas dos sólidos, pois podem ser alteradas por meio da temperatura, taxa de resfriamento ou aquecimento, pressão ou deformação plástica.

Sempre é necessário ou ao menos desejável observar as fases e os defeitos presentes no estado sólido de um material, pois esses elementos estruturais que compõem sua microestrutura podem influenciar diretamente suas propriedades físicas e mecânicas. O conhecimento da estrutura, da composição química, da quantidade, do tamanho, da morfologia, das relações de orientação e da distribuição das fases, bem como da natureza, quantidade e distribuição dos defeitos cristalinos, é fundamental para compreender e, em certos casos, até prever diversas propriedades dos materiais.

A **microestrutura** pode ser definida como um agregado tridimensional de matéria cristalina e/ou amorfa, incluindo defeitos estruturais e interfaces correspondentes, cujas fases constituintes podem ser física e quimicamente identificadas. A microestrutura de um material é determinada, essencialmente, pela sua composição química e pelo processamento termomecânico a que é submetido. Assim, a microestrutura de uma liga metálica, por

exemplo, depende da sua composição química, do teor de impurezas, das condições de solidificação, do processo de conformação mecânica, dos tratamentos térmicos e de outros fatores.

A **transformação de fase** ocorre quando uma ou mais fases do sistema (material) se transforma em uma nova fase ou mistura de fases, em decorrência de alterações em seu estado de agregação, na estrutura cristalina, no grau de ordenamento ou na composição química. A transformação de fase ocorre devido à reorganização das partículas constituintes (átomos, moléculas, íons, elétrons etc.) que compõem a fase. A força motriz para que uma transformação de fase ocorra é a diferença de energia livre de Gibbs entre os estados final e inicial; a fase (ou misturas de fases) final tem uma energia livre de Gibbs menor do que a fase (ou mistura de fases) inicial. A transformação de fase pode ser causada, por exemplo, por uma mudança na temperatura, de modo que nenhum outro material é envolvido, ou pode envolver uma reação química com um outro material.

As transformações de fases resultam em modificações microestruturais no material e têm um papel importante na produção de materiais com diferentes microestruturas e, por consequência, com diferentes propriedades físicas e mecânicas.

1.2 CLASSIFICAÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES

Quando se analisa as fases, duas questões devem ser respondidas: por que uma dada transformação de fase ocorre e qual é o mecanismo associado à transformação? A termodinâmica clássica permite prever se uma transformação de fase ocorrerá ou não, por meio da investigação dos estados de equilíbrio do sistema expressos por parâmetros termodinâmicos macroscópicos. Com relação aos mecanismos associados às transformações de fases, os métodos da termodinâmica clássica são limitados, já que as transformações de fases são mudanças naturais. As teorias apropriadas para descrever os mecanismos dessas transformações incluem teorias cinéticas e modelos que representam os processos atômicos envolvidos. Do ponto de vista cinético, é necessário incluir os defeitos estruturais, tais como: lacunas, discordâncias e interfaces, que têm um papel fundamental nas transformações de fases.

Desse modo, ao longo de um processo de transformação de fase, a evolução microestrutural torna-se altamente complexa, uma vez que os mecanismos atuantes são condicionados por fatores de natureza termodinâmica, difusional, cinética e estrutural. A termodinâmica estabelece se uma transformação de fase pode ou não ocorrer, enquanto a cinética é responsável por descrever como essa transformação se desenvolve ao longo do

tempo até atingir o estado final.

Como exemplo de uma transformação de fase líquido-sólido, considere o fenômeno que ocorre ao remover uma garrafa de refrigerante do congelador, que ali ficou por um intervalo de tempo grande. Inicialmente, o líquido parece comum, mas logo cristais de gelo começam a se formar e se espalhar rapidamente. O resultado é uma mistura de gelo aromatizado e líquido concentrado. Observa-se que três fatores principais controlam essa transformação de fase:

- ✓ a força motriz adequada e necessária para provocar a transformação: o líquido estava abaixo de sua temperatura de solidificação;
- ✓ a cinética de nucleação de pequenos cristais: inicialmente, a solidificação foi impedida por uma barreira associada à nucleação de minúsculos cristais (núcleos) de gelo, que foi superada pela pequena agitação térmica;
- ✓ a cinética de crescimento dos núcleos formados: uma vez que a nucleação ocorreu, os núcleos rapidamente cresceram e formaram a massa final de gelo.

Existem vários tipos de transformações de fases e uma classificação é mostrada na Figura1.1. A maioria das transformações de fases é acompanhada pelo movimento de átomos ativado termicamente, isto é, pela difusão. Contudo, existem transformações de fases em que a difusão não é pré-requisito, como as transformações martensíticas. Assim, pode-se distinguir as transformações de fases como **difusionais** e **não difusionais** (ou adifusionais).

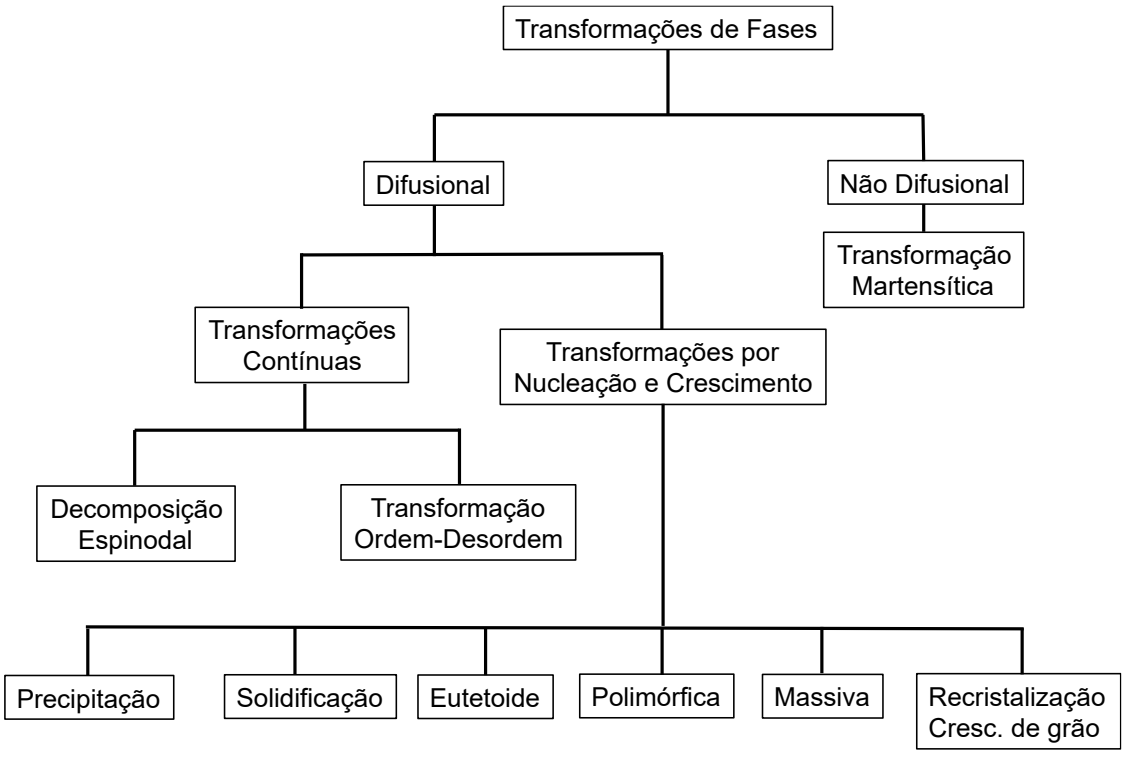


Figura 1.1- Classificação das transformações de fases.

Considerando as **transformações de fases difusionais** com a formação de uma nova fase β a partir da fase matriz α, tem-se duas classes: - transformação de fase por nucleação e crescimento; - transformação de fase contínua.

As transformações de fases **difusionais por nucleação e crescimento** começam com uma flutuação de composição química, que é fortemente localizada e intensa. O sistema é metaestável com relação à formação de pequenas regiões com a composição química da nova fase β (nucleação) e a transformação continua com a nucleação e crescimento dessa fase. As seguintes transformações podem ser consideradas como transformações por nucleação e crescimento:

- precipitação de uma nova fase β que se forma em uma solução sólida metaestável e supersaturada da fase α;
- solidificação: transformação da fase líquida na fase sólida;
- transformação eutetoide: $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$, a fase instável ou metaestável γ se transforma em uma mistura mais estável das fases α e β;
- transformação massiva: a fase inicial se decompõe em uma ou mais novas fases que mantêm a mesma composição química da fase matriz, embora apresentem estruturas cristalinas diferentes. Esse tipo de transformação pode ocorrer tanto durante o resfriamento ou quanto durante o aquecimento, requerendo altas de variação térmica. Importante destacar que a transformação massiva não deve ser confundida com a transformação martensítica, na qual a nova fase se forma por um mecanismo não difusional, também denominado de mecanismo por cisalhamento;
- transformação alotrópica (ocorre em materiais elementares, como o Fe, Ti, Sn e Zr) e polimórfica (ocorre em compostos, tais como: SiO_2 e Al_2O_3): a transformação ocorre no material em estado sólido, envolvendo uma alteração na estrutura cristalina, porém sem modificação na sua composição química;
- recristalização e crescimento de grão: a transformação de fase ocorre em altas temperaturas e envolve o movimento da interface entre fases sólidas de mesma composição química, impulsionado pelo excesso de energia associada aos defeitos cristalinos.

O termo **transformações de fases contínuas** ou homogêneas é restrito às transformações difusionais que não ocorrem por nucleação e crescimento. Essas transformações ocorrem de forma uniforme em todo o sistema, com mudanças que se desenvolvem continuamente ao longo do tempo. As transformações contínuas são caracterizadas por uma mudança gradual na

composição química ou ordem atômica no interior da fase com o tempo, resultando na formação de uma fase completamente nova. São exemplos tipícos dessa classe de transformação de fase:

- decomposição espinodal: inicia com uma flutuação de composição química não localizada e de baixa intensidade. A amplificação dessa flutuação resulta na decomposição de uma solução sólida homogênea em duas fases;
- transformações ordem-desordem: uma fase ordenada é transformada em uma fase desordenada e vice-versa.

As **transformações de fases não difusionais**, também denominadas de martensíticas, ocorrem em ligas ferrosas, ligas não ferrosas, metais puros, cerâmicas, compostos inorgânicos e polímeros, tais como: ZrO_2, aço e Cu-15Al. A transformação martensítica se caracteriza por ser adifusional (difusão não é pré-requisito para a nucleação e o crescimento de cristais martensíticos) e a fase produto tem a mesma composição química da fase matriz. A transformação martensítica é de natureza atérmica, ou seja, é independente do tempo.

1.2.1 Características das transformações por nucleação e crescimento

As transformações por nucleação e crescimento, que ocorrem pelo mecanismo difusional, apresentam características gerais e algumas são resumidas abaixo.

- Dependência do tempo: a uma dada temperatura, a fração transformada aumenta com o tempo até que um estado de mínima energia livre de Gibbs seja alcançado.
- Independência da temperatura: se houver tempo suficiente para que uma transformação ocorra, ela tende, em princípio, a se completar. Portanto, a fração transformada não depende da temperatura, exceto no sentido trivial de que o estado de equilíbrio é determinado por ela. Contudo, a taxa ou velocidade de transformação apresenta forte dependência da temperatura.
- Irreversibilidade da transformação: como os átomos se movimentam de forma independente durante a transformação de fase, não existe correlação entre suas posições iniciais e finais quando o material retorna a sua fase original. Por exemplo, se a fase cristalina α se transforma em uma nova fase β por aquecimento e então é reconvertida na fase α por resfriamento, do ponto de vista termodinâmico a fase α está em seu estado original. Contudo, usualmente os cristais de α não estarão relacionados em tamanho, forma ou orientação aos cristais originais de α. Assim, a transformação é irreversível, não somente termodinamicamente, mas também no sentido especial de

que o arranjo de átomos nunca retorna à sua configuração original.

- Efeito da deformação plástica: as transformações a altas temperaturas no estado sólido são normalmente aceleradas quando o material é deformado plasticamente a frio antes da transformação, como ocorre nos processos de recristalização e crescimento de grão.
- Composição química: a princípio, não há correlação entre a composição dos produtos da transformação e da fase original. Somente em metais puros, transformações polimórficas e transformações massivas não existirá mudança de composição.

1.2.2 Características das transformações martensíticas

As transformações martensíticas ocorrem no estado sólido, não envolvem difusão e a composição química do produto é a mesma da fase original. Essas transformações apresentam características gerais e algumas delas podem ser resumidas como se segue.

- Independência do tempo: nas ligas ferrosas, a fração transformada é praticamente independente do tempo. Sob temperatura constante, uma fração da fase original transforma-se rapidamente e, após esse estágio, normalmente não se observam alterações significativas acionais.
- Dependência da temperatura: a fração transformada depende diretamente da temperatura, supondo que as demais variáveis permaneçam constantes, como o tamanho de grão. A taxa de transformação é muito alta e praticamente independe da temperatura. A transformação martensítica inicia-se espontaneamente durante o resfriamento a partir de uma temperatura M_S e, à medida que temperatura diminui, uma fração crescente de material se transforma até que o processo seja completado.
- Reversibilidade da transformação: em certas ligas, as transformações martensíticas são reversíveis (reversibilidade mecânica) no sentido de que uma configuração atômica inicial pode ser repetidamente obtida.
- Efeito da tensão aplicada: a deformação plástica é mais importante nas transformações martensíticas do que nas transformações por nucleação e crescimento. A aplicação de tensão em temperaturas dentro da faixa de transformação geralmente aumenta a fração do produto formado, podendo até completar a transformação por esse processo.
- Composição química: na transformação martensítica cada cristal transforma-se em novos cristais com a mesma composição; a composição química é invariante.
- Relações de orientação: nas transformações martensíticas existe sempre uma relação definida entre a orientação da estrutura original e aquela da fase nova.

Capítulo 2. Termodinâmica & Cinética

2.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo trata de alguns conceitos básicos de termodinâmica que são requisitos para o estudo mais detalhado das transformações de fases. É suposto que o leitor já está familiarizado com a termodinâmica clássica e será feito somente uma revisão sucinta das relações que são importantes no estudo da cinética dos processos. Se necessário, existem muitos livros que cobrem em detalhe a termodinâmica aplicada aos materiais, como o livro de Termodinâmica dos Materiais - André Barros Cota, disponível em pdf (Ref. 2.1).

A **termodinâmica** permite prever o sentido das transformações viáveis e quantificar as variações que ocorrem nessas transformações. As funções termodinâmicas que serão descritas neste capítulo se aplicam a sistemas que estão em equilíbrio estável ou metaestável. A termodinâmica pode, portanto, ser usada para calcular a força motriz para a transformação, mas não pode nos informar a taxa em que a transformação ocorrerá. O estudo da taxa ou velocidade de uma transformação será descrita pela **cinética**.

2.2 TERMODINÂMICA

2.2.1 Leis da termodinâmica

A **1ª lei da termodinâmica** está fundamentada em uma lei empírica que estabelece que a energia do universo é constante. Em aplicações práticas, focaliza-se a atenção em um subconjunto do universo, chamado sistema. Exceto em sistemas isolados, mudanças que ocorrem no sistema são sempre acompanhadas por mudanças na vizinhança do sistema durante o processo. A energia do sistema é soma da energia cinética, energia potencial e energia interna. A energia interna (U) está associada à condição interna do sistema (energia de vibração, translação, rotação e potencial de átomos, íons ou moléculas dentro do sistema).

Do ponto de vista da energia interna do sistema, a 1ª lei da termodinâmica estabelece que: ***"A variação de energia interna de um sistema em um processo deve ser sempre igual à soma de todas as energias transferidas através da fronteira do sistema durante o processo."*** As formas de energia que podem ser transferidas são as variáveis de processo calor e trabalho.

A equação matemática da 1ª lei da termodinâmica pode ser escrita:

$$\Delta U = Q + W + W' \tag{2.1}$$

onde Q é a quantidade de calor que o sistema absorve ou libera em um processo, W é o trabalho mecânico e W′ representa as outras formas de trabalho: químico, de superfície e de

deformação. Supondo um processo infinitesimal, a equação (2.1) torna-se:

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta W' \tag{2.2}$$

O trabalho mecânico que a vizinhança realiza sobre o sistema em um processo reversível é dado por:

$$\delta W = -PdV \quad \text{e} \quad W = -\int_{V_1}^{V_2} PdV \tag{2.3}$$

onde P é a pressão e V é o volume.

A **2ª lei da termodinâmica** estabelece que entropia (S) do universo sempre aumenta, qualquer que seja o processo que ocorra. Da 1ª lei pode-se inferir que energia interna identifica os processos que são permitidos e a 2ª lei da termodinâmica, usando o conceito de entropia, identifica dentre os processos que são permitidos aqueles que são espontâneos ou irreversíveis. O significado de entropia vem da termodinâmica estatística: a **entropia** é uma medida da **desordem** no sistema. Um aumento da entropia do sistema significa que a sua desordem aumentou. O significado de desordem está relacionado ao grau no qual a energia, configuração e movimento atômico no sistema não são ordenados.

Em processos espontâneos, a quantidade de ordem tende a diminuir, isto é, a espontaneidade é naturalmente associada com processos que aumentam a desordem ou entropia do universo. Por convenção essa função é definida de modo que a entropia do universo é igual à soma da entropia do sistema mais a entropia da vizinhança e sempre aumenta: $\Delta S \geq 0$. A 2ª lei não é uma lei de conservação.

Como a energia, a entropia pode ser transferida através da fronteira do sistema, **entropia transferida (S_t)**, e é normalmente associada com a transferência de calor e/ou massa através da fronteira do sistema. A variação de entropia de um sistema não se restringe à entropia transferida através da fronteira; existe uma contribuição adicional: a **entropia produzida (S_p)** dentro do sistema. A produção de entropia está relacionada à dissipação irreversível de energia dentro do sistema, presente em todos os processos que ocorrem na natureza.

Assim a variação de entropia em um sistema durante um processo é a soma da entropia transferida através da fronteira e da entropia produzida ou gerada durante o processo:

$$\Delta S = \Delta S_t + \Delta S_p \tag{2.4}$$

A variação infinitesimal de entropia do sistema:

$$dS = dS_t + dS_p = \frac{\delta Q}{T} + dS_p \tag{2.5}$$

No caso limite, se o processo é imaginado ocorrer de modo infinitamente lento, com

mudanças infinitesimais aplicadas ao sistema, o efeito dissipativo é praticamente nulo e a produção de entropia é zero. Estes processos são denominados **processos reversíveis ou quase-estáticos**, ou seja, eles podem ocorrer em ambos os sentidos e a produção de entropia é nula ($\Delta S_p=0$). Nos **processos irreversíveis** (que ocorrem no mundo real) a produção de entropia é sempre maior que zero ($\Delta S_p>0$).

A 1ª lei da termodinâmica é uma lei de conservação de energia e não é restrita a um processo. Para **processos reversíveis** tem-se que $\delta Q=TdS$ e $\delta W=-PdV$. Combinando a 1ª e 2ª leis da termodinâmica para processos reversíveis:

$$dU = TdS - PdV + \delta W' \tag{2.6}$$

Nos processos irreversíveis $\delta W \neq -PdV$. Além disso, para processos irreversíveis $dS>\delta Q/T$. Conclui-se que, para processos irreversíveis, aplica-se a 1ª lei da termodinâmica, mas não se pode aplicar a equação (2.6).

A **3ª lei da termodinâmica** se refere ao limite do comportamento de sistemas quando a temperatura se aproxima de zero, ou seja, para substâncias cristalinas e puras a entropia é nula a 0K. A 3ª lei da termodinâmica tem duas importantes consequências: - ela define o sinal da entropia de qualquer substância a temperaturas acima de 0K como positivo; - ela fixa uma referência que permite a medida da entropia absoluta de qualquer substância como uma função da temperatura.

a) Entalpia e energia livre de Gibbs

Ao analisar a equação da 1ª e 2ª leis da termodinâmica combinadas, equação (2.6), observa-se que para um **sistema simples** ($W'=0$) a energia interna é função de duas variáveis extensivas (que dependem do tamanho do sistema): entropia e volume [$U=U(S,V)$]. Essa situação está em conflito com as práticas de laboratório em termodinâmica, em que geralmente é mais fácil controlar as variáveis intensivas (que não dependem do tamanho do sistema) do que as extensivas. Assim, são definidas outras funções de energia ou potenciais termodinâmicos, como a entalpia molar (H) e energia livre de Gibbs molar (G): U(H)=U(G)=J/mol.

A função de energia **entalpia** está relacionada à energia interna pela equação:

$$H = U + PV \tag{2.7}$$

Para um processo infinitesimal:

$$dH = T\,dS + V\,dP + \delta W' \tag{2.8}$$

A definição de entalpia foi introduzida por ser mais conveniente para descrever as

máquinas térmicas e reações químicas. Considerando que apenas trabalho mecânico é realizado ($\delta W'=0$) e os ciclos ocorrendo à pressão constante (P=1atm), dP=0, a entalpia vale:

$$dH_P = T\,dS_P = \delta Q_P \tag{2.9}$$

A função **energia livre de Gibbs (G)** é função de T e P, ou seja, G=G(T,P):

$$G = U - TS + PV = H - TS \tag{2.10}$$

Supondo um processo infinitesimal:

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \delta W' \tag{2.11}$$

b) Capacidade térmica molar

A capacidade térmica molar de um material representa uma medida de sua habilidade de absorver ou liberar calor quando submetido a uma variação unitária de temperatura:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU + PdV}{dT} \tag{2.12}$$

A capacidade térmica molar a pressão constante, C_P:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \tag{2.13}$$

onde H é a entalpia molar. O conhecimento da capacidade térmica molar de uma fase, como uma função da temperatura e pressão, permite o cálculo de variações de entalpia da fase quando a temperatura é alterada:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \tag{2.14}$$

A capacidade térmica molar a volume constante, C_V:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{2.15}$$

A relação entre as capacidades térmicas molares a pressão e volume constantes é dada pela equação:

$$C_P = C_V + \frac{V\alpha^2 T}{\beta} \tag{2.16}$$

onde V é o volume molar, α é o coeficiente de dilatação térmica, $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ e β é o coeficiente de compressibilidade isotérmica, $\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$.

A energia térmica pode ser armazenada de diferentes formas em um material: vibracional,

eletrônica, magnética, rotacional e translacional. A capacidade térmica corresponde à soma dessas contribuições. As contribuições translacional e rotacional à capacidade térmica são ambas importantes em sistemas onde as partículas têm liberdade de movimento, como nos líquidos e gases. No caso dos sólidos cristalinos apenas os movimentos dos elétrons (contribuição eletrônica) e a vibração dos átomos na rede (contribuição vibracional) têm contribuições significativas sobre a capacidade térmica dos sólidos.

Em cristais reais contendo defeitos de rede, tais como: lacunas, átomos intersticiais, átomos substitucionais e associações de defeitos pontuais (defeitos Frenkel e Schottky), quando a temperatura aumenta ocorre um aumento da entropia associada com o grande número de possíveis posições para os defeitos (aumento da desordem). Assim, a temperaturas altas a formação de defeitos contribui para a capacidade térmica do sólido cristalino.

2.2.2 Equilíbrio e espontaneidade

A noção de equilíbrio vem da mecânica e o estado de equilíbrio pode ser estável, instável ou metaestável, como exemplificado na Fig.2.1, onde é representada uma bola em várias posições sobre uma pista não nivelada. O equilíbrio metaestável corresponde a um estado de equilíbrio da bola em que a energia potencial é mínima. A bola pode assim permanecer por longos tempos no estado metaestável sem mover-se para o estado mais estável, que representa a menor energia potencial entre todos os estados que são acessíveis. Contudo, presente uma adequada influência externa ou interna a bola irá mover-se para o estado de equilíbrio estável, minimizando sua energia potencial.

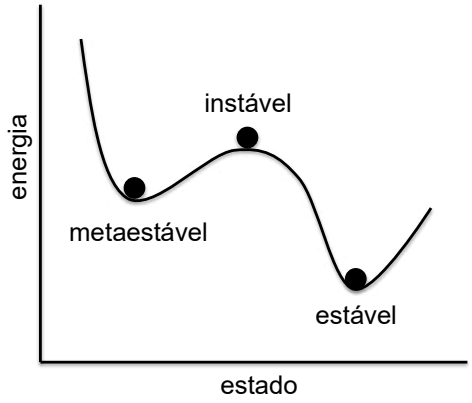


Fig.2.1- Ilustração das posições de equilíbrio estável, metaestável ou instável de uma bola.

A experiência mostra que todos os sistemas físicos isolados evoluem rumo a um estado, chamado de **estado termodinâmico de equilíbrio estável**, no qual deixa-se de observar mudanças macroscópicas no sistema, isto é, as variáveis de estado não mudam com o tempo.

No caso de sistemas não-isolados atinge-se, com a evolução do sistema, um estado de equilíbrio estável que é univocamente determinado pelo tipo de fronteira entre o sistema e a vizinhança. No caso de fronteiras diatérmicas, o estado final de equilíbrio do sistema é chamado de estado de **equilíbrio térmico** e é caracterizado pela igualdade entre a temperatura do sistema e da vizinhança. Se a fronteira não for restritiva quanto à troca de energia em qualquer de suas formas, calor ou trabalho, mas o for ainda em relação à troca de matéria, atinge-se o **equilíbrio térmico e mecânico**. Nesse caso, não apenas as temperaturas, mas também as pressões, serão iguais. Se a fronteira for diatérmica, móvel e permeável, sendo possível a troca de energia e matéria, o sistema atingirá o **equilíbrio térmico, mecânico e químico**. Esses equilíbrios são caracterizados por meio das propriedades intensivas temperatura, pressão e potencial químico de todas as espécies químicas presentes.

Em um sistema aberto constituído de uma única fase, que permite a transferência de matéria através de sua fronteira, define-se o potencial químico do componente k (μ_k):

$$\mu_k = \left(\frac{\partial U'}{\partial n_k}\right)_{S',V',n_{i\neq k}} \tag{2.17}$$

onde μ_k mede a variação da energia interna do sistema (U') quando um mol do componente k é adicionado ao sistema, mantidos constantes o volume, a entropia e o número de mols dos demais componentes (o sistema tem **c** componentes).

A variação infinitesimal da energia interna do sistema é dada por:

$$dU' = T\,dS' - P\,dV' + \sum_{k=1}^{c} \mu_k\,dn_k \tag{2.18}$$

onde S' e V' são a entropia e o volume do sistema, respectivamente.

A expressão para a energia livre de Gibbs é:

$$dG' = -S'dT + V'dP + \sum_{k=1}^{c} \mu_k\,dn_k \quad \Rightarrow \quad \mu_k = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{i\neq k}} \tag{2.19}$$

Em um **sistema unário** (um componente ou substância pura) o *potencial químico do componente é igual a energia livre de Gibbs molar para aquele estado*: μ=G.

Em um sistema isolado de sua vizinhança, ou seja, sem interação entre sistema e vizinhança, a entropia do sistema aumenta durante a ocorrência de um processo. Em **processos espontâneos** a entropia do sistema aumenta; tais processos são irreversíveis e evoluem sob a ação de uma força motriz finita, como um gradiente de temperatura ou de potencial químico ou de pressão.

Assim, pode-se definir o **critério termodinâmico de equilíbrio estável**: *em um sistema*

isolado o estado de equilíbrio estável é aquele que tem o máximo valor de entropia que o sistema pode produzir, mantendo-se constantes a energia interna, o volume e o número de mols do sistema.

Supondo um **sistema unário** constituído de **duas fases**, a condição interna do sistema em equilíbrio estável é caracterizada por equações que devem existir entre suas propriedades intensivas, chamadas **condições de equilíbrio estável**. Negligenciando os efeitos das interfaces que separam as fases:

$$T^{\alpha} = T^{\beta} \qquad P^{\alpha} = P^{\beta} \qquad \mu^{\alpha} = \mu^{\beta} \tag{2.20}$$

As equações correspondem às condições para que um sistema isolado esteja em equilíbrio estável. A equação, $T^{\alpha} = T^{\beta}$, descreve que um sistema estará em **equilíbrio térmico** se as temperaturas das duas fases forem iguais; $P^{\alpha} = P^{\beta}$ descreve que um sistema estará em **equilíbrio mecânico** se as pressões nas duas fases forem iguais; a equação $\mu^{\alpha} = \mu^{\beta}$ ou $G^{\alpha} = G^{\beta}$ descreve que um sistema estará em **equilíbrio químico** se os potenciais químicos do componente ou a energia livre de Gibbs molar nas duas fases forem iguais.

Quando o sistema evolui espontaneamente, mantendo-se constantes a energia interna, o volume e o número de mols do sistema, sua entropia aumenta, pois **dS′>0**, e ao atingir o equilíbrio estável **dS′=0**, ou seja, a entropia é máxima.

O critério termodinâmico de equilíbrio pode também ser definido usando a energia livre de Gibbs: quando o sistema evolui espontaneamente, mantendo-se constantes a temperatura, a pressão e o número de mols do sistema, sua energia livre de Gibbs diminui: **dG′<0**; ao atingir o equilíbrio estável **dG′=0** e a energia livre de Gibbs é mínima. As condições necessária e suficiente para encontrar o equilíbrio de fases em sistemas multifásicos e multicomponentes, considerando a temperatura e pressão constantes, é a minimização da energia livre de Gibbs.

Pode-se generalizar as condições de equilíbrio estável para um **sistema heterogêneo** (constituído de **p** fases) e **multicomponente** (**c** componentes), considerando um sistema simples, não reativo, isolado de sua vizinhança e que os efeitos interfaciais são negligenciáveis:

$$\mathrm{grad}(T) = 0 \quad \mathrm{grad}(P) = 0 \quad \mathrm{grad}(\mu_k) = 0 \tag{2.21}$$

Estas equações mostram que em um sistema em equilíbrio estável não há gradiente de temperatura entre as fases (não há condução de calor entre as fases), não há gradiente de pressão (as interfaces não se movem) e não há gradiente de potencial químico (não há fluxo de matéria entre as fases; nos sólidos o gradiente de potencial químico é a força motriz para que ocorra a difusão de componentes entre as fases).

Para analisar o **efeito da curvatura da interface** sobre as condições de equilíbrio, considere duas fases homogêneas α e β separadas por uma interface curva Σ, formando um sistema com **c** componentes isolado de sua vizinhança. A geometria da interface é descrita pelos seus raios de curvatura principais $\mathbf{r_1}$ e $\mathbf{r_2}$. A energia de superfície (γ) associada à interface Σ é definida como o trabalho reversível requerido para a criar de uma nova interface por unidade de área, por meio do corte de um cristal em duas partes distintas, sob condições de temperatura, pressão e número de mols constantes. Basicamente, a energia de superfície está associada ao número de ligações por unidade de área superficial e à magnitude das forças de ligação. Essa definição pode ser expressa pela equação:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G'}{\partial A} \right)_{T,P,n_k} \tag{2.22}$$

A formação de uma interface leva a uma contribuição positiva à energia livre de Gibbs. No caso de fases isotrópicas a tensão superficial (σ) e a energia de superfície (γ) são iguais.

As condições de equilíbrio com interfaces curvas são: - a temperatura das fases α e β, bem como da interface Σ são iguais; - o potencial químico do componente **k** nas fases e na interface são iguais:

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\Sigma} = T \quad \text{e} \quad \mu_k^{\alpha} = \mu_k^{\beta} = \mu_k^{\Sigma} = \mu_k \tag{2.23}$$

Com relação à pressão entre as fases:

$$P^{\alpha} - P^{\beta} = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \tag{2.24}$$

Esta é a equação de **Young-Laplace**, que define a condição de equilíbrio mecânico das fases separadas por uma interface curvada. Se $\mathbf{r_1}$ e $\mathbf{r_2}$ são positivos, $P^{\alpha} > P^{\beta}$, se a interface é plana ($r=\infty$), $P^{\alpha} = P^{\beta}$, e se a fase α é esférica de raio **r** ($r=r_1=r_2$):

$$P^{\alpha} - P^{\beta} = \frac{2\gamma}{r} \tag{2.25}$$

2.2.3 Sistemas com um componente

Os sistemas termodinâmicos unários (substâncias puras) e heterogêneos se caracterizam por terem apenas um único componente químico e duas ou mais fases. Os compostos moleculares, como a H_2O ou CO_2, podem ser tratados como unários, deste que não se dissociem. Nesses sistemas termodinâmicos a matéria se apresenta nas fases ou estados de agregação: sólido (s), líquido (ℓ) e vapor (v) (ou fase gasosa).

Muitos materiais exibem mais de uma fase no estado sólido. Para materiais elementares

essas fases são denominadas **fases alotrópicas** e as correspondentes transformações de fase alotrópicas envolvem apenas mudança de estrutura cristalina, mas não de composição química. Como exemplo, pode-se citar: Fe, Ti, Sn e Zr. Para materiais não elementares, como SiO_2 e Al_2O_3, as fases são denominadas de **fases polimórficas**.

a) Estabilidade relativa

Em um sistema unário contendo **n** mols de um dado componente, o potencial químico do componente em qualquer estado é igual à energia livre de Gibbs molar para aquele estado e essas grandezas são uma função da temperatura e pressão: $\mu=G=f(T, P)$.

A definição de equilíbrio, $dG_{T,P}=0$, é ilustrada graficamente (Fig.2.2), supondo que a pressão e temperatura do sistema são constantes. Se é possível avaliar a energia livre de Gibbs de um dado sistema para todas as configurações imagináveis de arranjos de átomos ou fases (eixo de abscissas), a fase ou configuração de equilíbrio estável é aquela que apresenta a mais baixa energia livre de Gibbs. A fase β corresponde ao estado de equilíbrio estável do sistema, pois pequenas mudanças no arranjo de átomos não produzem variações em G. Contudo, existe outra configuração de átomos, fase α, que tem um mínimo local de energia livre de Gibbs e, portanto, também satisfaz a condição $dG_{T,P}=0$, mas não tem o menor valor possível de G. Essa fase α é denominada de **fase metaestável** e corresponde a um estado metaestável de equilíbrio. A **fase β é a fase estável** e a **fase α é a metaestável**: $G^{\alpha} > G^{\beta}$.

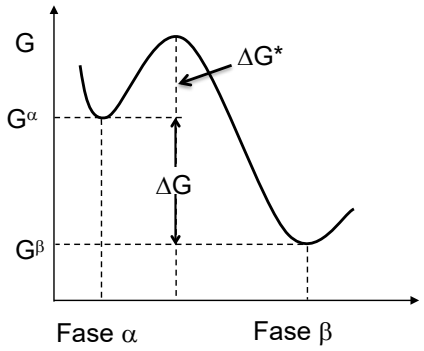


Fig.2.2- Esquema da energia livre de Gibbs em função das configurações de átomos.

Se, como resultado de flutuações térmicas, os átomos estão em um estado intermediário, eles rapidamente se rearranjam em um estado de menor energia livre de Gibbs. Se o sistema está no estado de equilíbrio metaestável, ele tende a evoluir para o estado de equilíbrio estável, pois toda transformação que reduz a energia livre de Gibbs é termodinamicamente possível: $\Delta G= G^{\beta} - G^{\alpha} <0$.

O tempo necessário para que ocorra a transformação da fase α na fase β depende da barreira de potencial, ΔG^*, e não é fornecido pela termodinâmica clássica e sim pelo estudo da cinética das transformações de fases. Alguns estados de equilíbrio metaestáveis podem ter uma vida muito curta; outros podem existir quase que indefinidamente.

Para um sistema contendo um único componente, seja elementar ou não, a estabilidade das fases ou misturas de fases pode ser avaliada determinando-se a energia livre de Gibbs molar como uma função da temperatura e pressão. Supondo a **pressão constante**, a energia livre de Gibbs molar pode ser determinada pelo conhecimento da capacidade térmica a pressão constante da substância. Sejam as fases sólida (α) e líquida (ℓ), cujos valores de C_P são conhecidos como uma função da temperatura.

Conhecendo o valor de C_P para a **fase sólida** em função da temperatura, pode-se determinar a entropia com uma função da temperatura à pressão constante (P=1atm), supondo que $S^{0\alpha}$ seja o valor padrão da entropia a 298K:

$$dS^{\alpha} = \frac{C_P^{\alpha}(T)}{T}dT \quad \Rightarrow \quad S^{\alpha}(T) = S^{0\alpha} + \int_{298}^{T} \frac{C_P^{\alpha}(T)}{T}dT \tag{2.26}$$

Como a capacidade térmica da fase sólida é positiva e aumenta com o aumento da temperatura, a entropia é positiva e monotônica crescente com a temperatura (Fig.2.3).

Supondo que em P=1atm e T=298K a energia livre de Gibbs molar padrão é $G^{0\alpha}$, pode-se calcular a G(T), considerando que dP=0:

$$dG^{\alpha} = -S^{\alpha}(T)dT \quad \Rightarrow \quad G^{\alpha}(T) = G^{0\alpha} - \int_{298}^{T}\left(S^{0\alpha} + \int_{298}^{T}\frac{C_P^{\alpha}(T)}{T}dT\right)dT \tag{2.27}$$

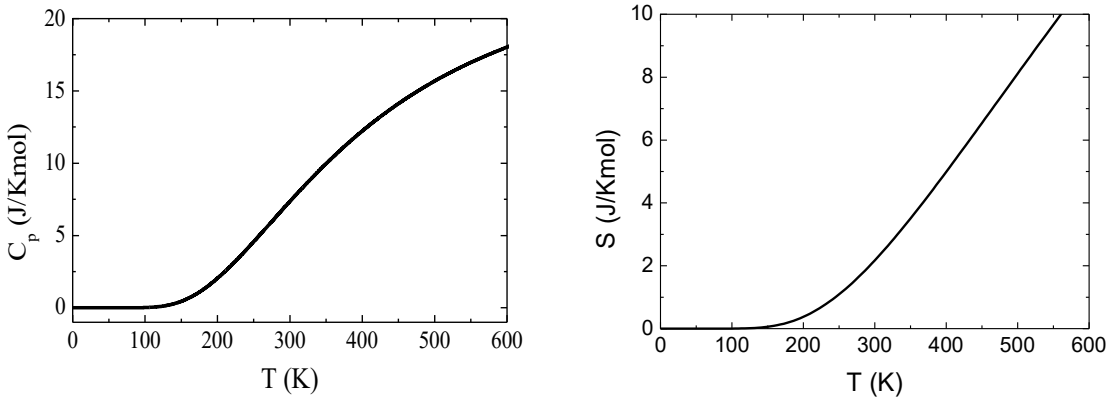


Fig.2.3- Capacidade térmica a pressão constante e entropia como uma função da temperatura.

Conhecendo o valor da capacidade térmica a pressão constante da **fase líquida** e adotando o mesmo estado de referência da fase sólida (α), lembrando que a fase sólida é estável entre

298K e T_F (temperatura de fusão) e que a fase líquida é estável acima de T_F, pode-se calcular o valor:

$$G^{\ell}(T) - G^{0\alpha} = -\int_{T_F}^{T}\left(S^{0\alpha} + \int_{298}^{T_F}\frac{C_P^{\alpha}}{T}dT + \Delta S^{\alpha\rightarrow\ell} + \int_{T_F}^{T}\frac{C_P^{\ell}}{T}dT\right)dT - \int_{298}^{T_F}\left(S^{0\alpha} + \int_{298}^{T}\frac{C_P^{\alpha}}{T}dT\right)dT \qquad (2.28)$$

Na Fig.2.4 é mostrada entalpia molar e a energia livre de Gibbs molar das fases sólida e líquida de uma substância pura em função da temperatura. A expressão $\left(\partial G/\partial T\right)_P = -S$ mostra que a energia livre de Gibbs molar diminui com o aumento da temperatura a uma taxa dada por –S e a expressão $\left(\partial H/\partial T\right)_P = C_P$ mostra que a entalpia molar aumenta com o aumento da temperatura a uma taxa dada por C_P. Como G=H-TS, tem-se que a baixas temperaturas a energia livre de Gibbs da fase líquida é maior que da fase sólida, pois a entalpia da fase líquida é maior que a entalpia da fase sólida em todas as temperaturas.

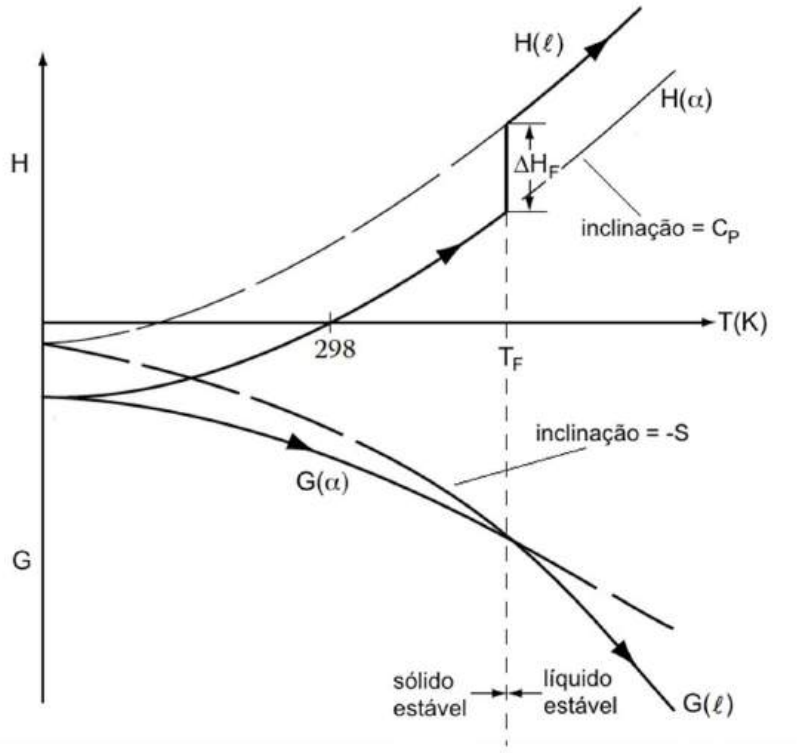


Fig.2.4- Energia livre de Gibbs molar e entalpia molar em função da temperatura para as fases sólida (α) e líquida (ℓ).

A entropia da fase líquida é maior do que a da fase sólida, o que faz com que a energia livre de Gibbs da fase líquida diminua mais rapidamente com o aumento da temperatura do que a energia livre de Gibbs da fase sólida. Para temperaturas até a temperatura de fusão a fase sólida tem menor energia livre de Gibbs e, portanto, é a fase estável. Na temperatura de fusão ambas as fases têm o mesmo valor da energia e podem coexistir em equilíbrio estável.

Para temperaturas acima da temperatura de fusão a fase líquida tem menor energia livre de Gibbs e, portanto, é a fase estável.

A uma temperatura T qualquer a energia livre de Gibbs das fases α e ℓ valem:

$$G^{\ell} = H^{\ell} - TS^{\ell} \quad \text{e} \quad G^{\alpha} = H^{\alpha} - TS^{\alpha} \tag{2.29}$$

Subtraindo membro a membro as duas equações:

$$G^{\ell} - G^{\alpha} = H^{\ell} - H^{\alpha} - T(S^{\ell} - TS^{\alpha})$$

$$\text{Pondo:} \quad \Delta G = G^{\ell} - G^{\alpha} \qquad \Delta H = H^{\ell} - H^{\alpha} \quad \Delta H = S^{\ell} - S^{\alpha}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S \tag{2.30}$$

Na temperatura de fusão, T_F, as fases α e ℓ coexistem em equilíbrio e $G^{\ell}=G^{\alpha}$ ($\Delta G=0$), ou seja:

$$\Delta H_F - T_F \Delta S_F = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S_F = \frac{\Delta H_F}{T_F} \tag{2.31}$$

onde ΔS_F é a variação de entropia na temperatura de fusão e ΔH_F é a variação de entalpia na temperatura fusão ou calor latente de fusão (L).

Quando o processo de solidificação ocorre fora das condições de equilíbrio termodinâmico, a uma temperatura (T) menor que a temperatura de fusão (T_F), o sistema estará sob uma condição de super-resfriamento $\Delta T=T_F-T$ ($\Delta T>0$). Se o valor de ΔT é pequeno, pode-se considerar que a diferença entre a capacidade térmica molar das fases sólida e líquida seja desprezível e que ΔH e ΔS não variam com a temperatura, ou seja, $\Delta H \approx \Delta H_F$ e $\Delta S \approx \Delta S_F$. Da equação (2.30):

$$\Delta G = \Delta H_F - T\Delta S_F \quad \Rightarrow \quad \Delta G = \Delta H_F \frac{\Delta T}{T_F} \tag{2.32}$$

onde ΔG é a força motriz para a solidificação.

b) Força motriz para a transformação de fase

Na Fig.2.5 é mostrada a energia livre de Gibbs da fase matriz (α) e da nova fase (β) em função da temperatura. Acima da temperatura de transição (T_t, temperatura em que as fases estão em equilíbrio) a fase estável é α e abaixo de T_t a fase estável é β. Supondo a transformação da fase α na fase β, a nova fase tem um volume e, por consequência, uma interface de separação com a fase matriz. Para vencer a barreira energética associada à interface e possibilitar o início da formação da nova fase, é necessário que a temperatura atinja um valor pouco abaixo da temperatura T_t, sendo a diferença entre essa temperatura T e T_t o super-resfriamento ($\Delta T=T_t-T$, sendo $\Delta T>0$). À temperatura T a fase α é metaestável e

tende a se transformar espontaneamente em β, que tem menor energia livre de Gibbs.

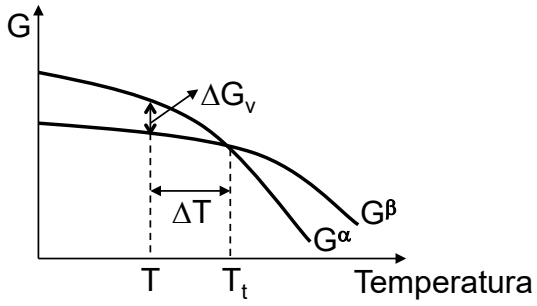


Fig.2.5- Energia livre de Gibbs das fases em função da temperatura; ΔT-super-resfriamento.

A variação de energia livre de Gibbs do sistema associada ao super-resfriamento é a força motriz para o processo de formação da nova fase (nucleação):

$$\Delta G = G^{\beta} - G^{\alpha} < 0 \tag{2.33}$$

Da equação (2.32) pode-se correlacionar a força motriz ΔG com o valor do super-resfriamento (ΔT):

$$\Delta G = \frac{\Delta T}{T_t}\Delta H \tag{2.34}$$

onde ΔH é a entalpia de transformação e $\Delta T = T_t - T$.

c) Diagramas de fases unários

Os diagramas de fases representam os estados de equilíbrio das fases e podem ser obtidos experimentalmente ou por meio do conceito de energia livre de Gibbs de soluções sólidas e misturas dessas. O diagrama de fases mostra as regiões ou domínios em que uma ou mais fases são termodinamicamente estáveis.

Quando se descreve os sistemas simples, não reativos, fechados, unários (um único componente) e heterogêneos é comum representar o diagrama de fases em duas dimensões, isto é, pressão em função da temperatura (P-T). Na Fig.2.6 mostra-se no diagrama de fases hipotético as faixas de pressão e temperatura onde uma fase (sólida, líquida ou vapor) é estável.

Observa-se na Fig.2.6 que o domínio de estabilidade de uma única fase é representado por uma área. O domínio de estabilidade de duas fases é representado por uma linha ou curva de contorno de fase, que é o lugar geométrico dos valores de P e T para os quais duas fases coexistem em equilíbrio. O ponto triplo, Ptr, representa o domínio de estabilidade das três fases: sólida, líquida e vapor.

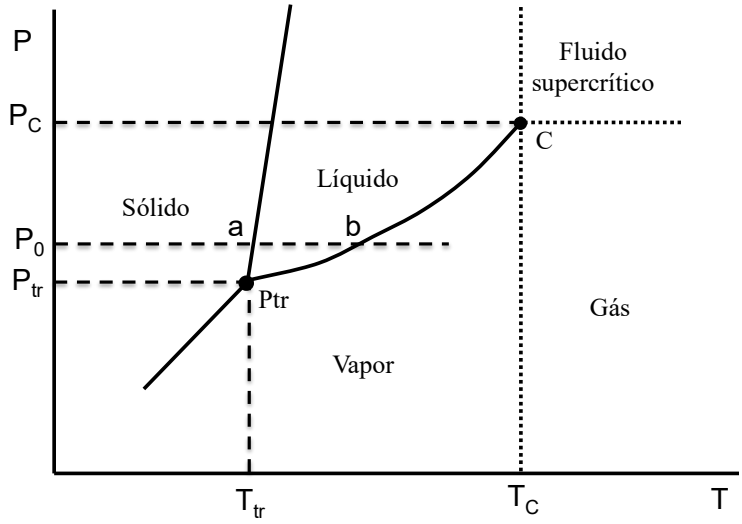


Fig.2.6- Diagrama P-T hipotético de sistema unário indicando os domínios das fases sólida, líquida e vapor (fase gasosa).

Para a pressão P_0 fixa (Fig.2.6), em baixas temperaturas ($T<T_a$) a fase estável é a sólida. No ponto (a), coexistem em equilíbrio estável as fases sólida e líquida. Para $T_a<T<T_b$, a fase estável é a líquida e, no ponto (b), coexistem em equilíbrio estável as fases líquida e vapor. Para $T>T_b$, a fase estável é vapor. A pressão exercida pelo vapor de uma substância quando este se encontra em equilíbrio com sua fase condensada (líquida ou sólida) é denominada de **pressão de vapor**.

Existe um ponto na curva de equilíbrio líquido-vapor denominado ponto crítico, ponto (C) (pressão crítica - P_C e temperatura crítica - T_C) (Fig.2.6). Para temperatura e pressão maiores que os valores críticos, as fases líquida e vapor não podem mais coexistir em equilíbrio estável, ou seja, a transição entre a fase líquida e vapor não é mais perceptível por meio da descontinuidade de suas propriedades macroscópicas. A fase vapor é denominada de **gás** para $T>T_C$ e $P<P_C$; o gás não pode ser liquefeito isotermicamente por maior que seja a pressão. Para $T>T_C$ e $P>P_C$ tem-se o **fluido supercrítico.**

d) Sistema unário e pressão variável

No diagrama P-T de um sistema unário, as curvas que representam o domínio de equilíbrio de duas fases podem ser descritas matematicamente por uma função **P=P(T)**, cuja forma diferencial é dada pela equação de Clausius-Clapeyron. Se essas funções forem determinadas para os pares de fases em equilíbrio que podem existir no sistema, tem-se todas as curvas de contornos de duas fases que limitam os campos de estabilidade das fases únicas. Supondo um sistema com duas fases α e β (Fig.2.7) e impondo as condições de equilíbrio:

$$\begin{aligned} T^{\alpha} = T^{\beta} = T \quad &\Rightarrow \quad dT^{\alpha} = dT^{\beta} = dT \\ P^{\alpha} = P^{\beta} = P \quad &\Rightarrow \quad dP^{\alpha} = dP^{\beta} = dP \\ \mu^{\alpha} = \mu^{\beta} \quad &\Rightarrow \quad d\mu^{\alpha} = d\mu^{\beta} \quad \text{ou} \quad dG^{\alpha} = dG^{\beta} \end{aligned} \tag{2.35}$$

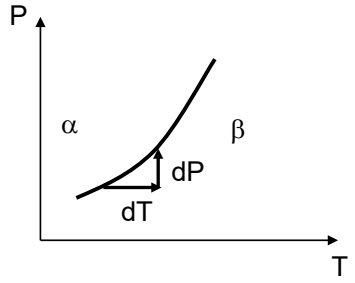


Fig.2.7- Diagrama P-T e a curva de contorno que separa as fases α e β.

Das equações (2.35):

$$\begin{aligned} d\mu^{\alpha} = d\mu^{\beta} \quad &\Rightarrow \quad -S^{\alpha}dT + V^{\alpha}dP = -S^{\beta}dT + V^{\beta}dP \\ &\left(S^{\beta} - S^{\alpha}\right)dT = \left(V^{\beta} - V^{\alpha}\right)dP \\ &\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S^{\alpha\to\beta}}{\Delta V^{\alpha\to\beta}} \end{aligned} \tag{2.36}$$

onde $\Delta S^{\alpha\to\beta} = S^{\beta} - S^{\alpha}$ e $\Delta V^{\alpha\to\beta} = V^{\beta} - V^{\alpha}$. A equação (2.36) é a equação de **Clausius-Clapeyron**. Conhecendo-se as variações de entropia e volume associadas à transformação da fase α na fase β, pode-se determinar a função P=P(T), que representa a curva de contorno dessas fases no diagrama de fases P-T.

No equilíbrio, as energias livres de Gibbs molares são iguais e usando a relação que define G em termos de H e S, tem-se:

$$\begin{aligned} G^{\alpha} = G^{\beta} \quad &\Rightarrow \quad H^{\alpha} - T^{\alpha}S^{\alpha} = H^{\beta} - T^{\beta}S^{\beta} \\ T^{\alpha} = T^{\beta} = T \quad &\Rightarrow \quad H^{\beta} - H^{\alpha} = T(S^{\beta} - S^{\alpha}) \\ \Delta H^{\alpha\to\beta} = H^{\beta} - H^{\alpha} \quad \text{e} \quad \Delta S^{\alpha\to\beta} = S^{\beta} - S^{\alpha} \quad &\Rightarrow \quad \Delta H^{\alpha\to\beta} = T\Delta S^{\alpha\to\beta} \end{aligned} \tag{2.37}$$

onde T é a temperatura de equilíbrio ou de transição de fases. Substituindo a equação (2.37) na equação (2.36):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha\to\beta}}{T\Delta V^{\alpha\to\beta}} \tag{2.38}$$

onde $\Delta H^{\alpha\to\beta}$ é a entalpia molar associada à transformação da fase α na fase β, que pode ser o calor latente de fusão ($\alpha\to\ell$) ou calor latente de vaporização ($\ell\to v$) ou calor latente de sublimação ($\alpha\to v$) ou calor absorvido ou liberado em uma transformação alotrópica.

Para fazer a integração da equação (2.36) ou (2.38) é necessário conhecer ΔH e ΔV como

funções de T e P. Considerando que a entalpia é função apenas da temperatura e conhecendo a capacidade térmica molar a pressão constante das duas fases e a variação de entalpia à temperatura T_0, pode-se determinar $\Delta H^{\alpha\to\beta} = f(T)$:

$$\Delta H^{\alpha\to\beta}(T) = \Delta H^{\alpha\to\beta}(T_0) + \int_{T_0}^{T} \left(C_P^{\beta} - C_P^{\alpha}\right) dT \tag{2.39}$$

O valor de $\Delta V^{\alpha\to\beta}(T,P) = \Delta V^{\beta}(T,P) - \Delta V^{\alpha}(T,P)$ pode ser determinado a partir das definições dos coeficientes de dilatação térmica e compressibilidade isotérmica.

e) Transformações alotrópicas e polimórficas

No diagrama de fases do ferro puro, observa-se que esse elemento apresenta alotropia, ou seja, mais de uma forma cristalina pode existir no estado sólido. À pressão de 1atm, o Fe tem as fases alotrópicas: Fe(α), Fe(γ) e Fe(δ). Entre aproximadamente 1538 e 1394ºC, a fase estável do Fe é delta (δ), com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). Entre aproximadamente 1394 e 912ºC, a fase estável do Fe é gama (γ), com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). Para temperatura menor que ≈912°C, a fase estável do Fe é alfa (α), com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Em pressões relativamente altas, o Fe apresenta fase estável **ε**, com estrutura hexagonal compacta, HC, como mostrado na Fig.2.8.

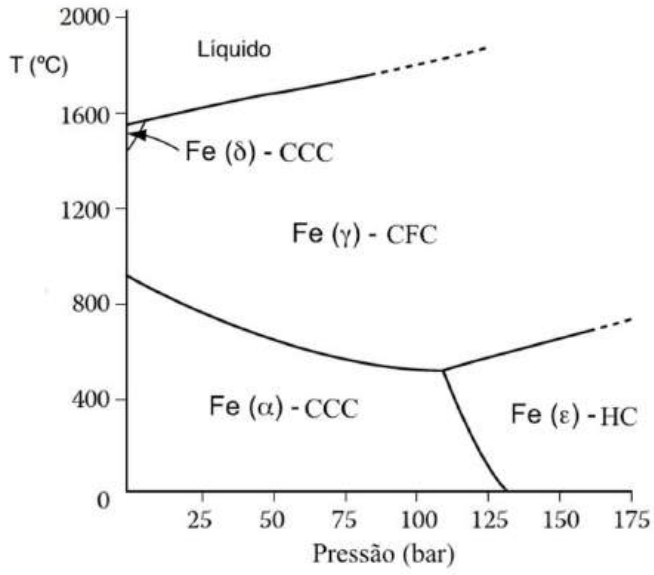


Fig.2.8- Diagrama de fases do Fe puro a pressões relativamente altas e suas fases alotrópicas. 1bar≈1atm. Adaptada da Ref. 2.2.

No **diagrama de fases de SiO_2**, tratado como um sistema unário, observa-se que este composto apresenta polimorfismo, ou seja, mais de uma forma cristalina pode existir no

estado sólido. Tem-se as fases: quartzo α, quartzo β, tridimita e cristobalita (Fig.2.9).

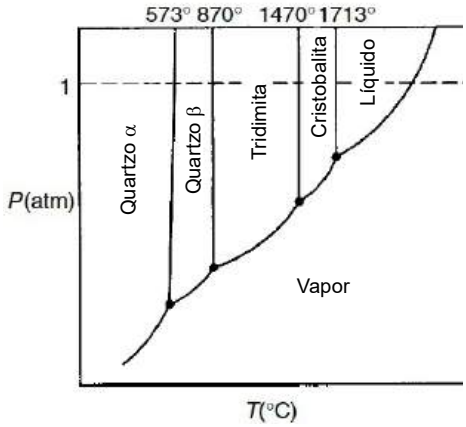


Fig.2.9- Diagrama de fases da sílica (SiO_2): sistema unário. Adaptada da Ref. 2.3.

2.2.4 Soluções binárias

a) Conceitos gerais

Uma solução é uma mistura homogênea de espécies químicas (componentes químicos), não reativa. Por definição, **uma solução homogênea é denominada de fase**. A solução binária contém **2** componentes, sendo n_A mols do componente A (fração molar x_A) e n_B mols do componente B (fração molar x_B), onde $x_A+x_B=1$.

Em condições de temperatura e pressão constantes e decomposição global fixa, uma solução pode existir, teoricamente, em três estados distintos:

- uma mistura mecânica dos componentes puros;
- uma solução homogênea (uma única fase);
- uma mistura de soluções de diferentes composições (mistura de fases).

As soluções sólidas podem ser de dois tipos: substitucional e intersticial. Uma **solução sólida substitucional** é aquela em que ocorre uma substituição direta de uma espécie atômica por outra, de forma que os átomos do soluto se localizam em posições normalmente ocupadas por átomos do solvente (Fig.2.10). Na **solução sólida intersticial**, os átomos do soluto ocupam os interstícios ou vazios existentes entre os átomos do solvente (Fig.2.10). Como exemplos destas soluções podem ser citadas: a solução sólida substitucional Cu-Ni e a solução sólida intersticial Fe-C, em que os átomos de carbono ocupam os sítios intersticiais dos átomos de Fe.

Um parâmetro importante ao descrever as soluções sólidas metálicas substitucionais é a **extensão da solubilidade** do soluto no solvente. Os metalurgistas ingleses Hume-Rothery e Raynor (Ref. 2.3) propuseram regras empíricas que permitem prever a solubilidade em soluções sólidas metálicas:

- ✓ *Tamanho do átomo*: geralmente se a diferença de tamanho entre os átomos de soluto e solvente é menor que ≈15%, então uma solução sólida extensa é possível.
- ✓ *Estrutura do cristal*: para uma boa solubilidade as estruturas cristalinas do soluto e solvente devem ser as mesmas.
- ✓ *Eletronegatividade*: as eletronegatividades devem ser quase iguais; quanto mais eletropositivo for um componente e mais eletronegativo o outro componente maior será a tendência à formação de compostos entre eles e menor será a solubilidade.
- ✓ *Valência química*: para ocorrer extensa faixa de solubilidade as valências dos dois elementos, soluto e solvente, não devem diferir de mais de uma unidade.

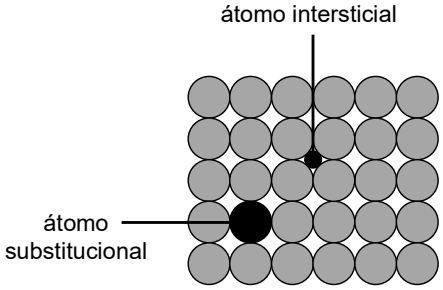


Fig.2.10- Solução sólida substitucional e intersticial.

Um outro fator que afeta muito a solubilidade é a **temperatura**. Altas temperaturas favorecem a formação de soluções sólidas e componentes que são imiscíveis em baixas temperaturas podem formar completa ou extensas soluções sólidas a altas temperaturas. Altas temperaturas promovem uma maior vibração atômica e abrem a estrutura, tornando mais fácil distorcer localmente a rede cristalina para acomodar átomos de soluto com tamanhos diferentes dos átomos de solvente.

Em geral, as propriedades dos componentes em uma solução variam com a composição química, porque a vizinhança de cada átomo muda quando a composição muda. A mudança na interação entre átomos vizinhos com a composição resulta em uma variação nas propriedades termodinâmicas da solução. As propriedades termodinâmicas que os componentes têm na solução são chamadas de **propriedades parciais molares**.

A energia livre de Gibbs parcial molar do componente k (k=A ou k=B), $\overline{G}_k$, é definida como:

$$\overline{G}_k = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{i\neq k}} = \mu_k \qquad (2.40)$$

O potencial químico do componente k na solução é igual a energia livre de Gibbs parcial

molar do componente k na solução. O potencial químico do componente k na solução mede a variação da energia livre de Gibbs quando 1mol do componente k é adicionado à solução.

Em uma solução binária com x_A mols do componente A e x_B mols do componente B, supondo que a temperatura e pressão são mantidas constantes, a energia livre de Gibbs molar da solução vale:

$$G = \mu_A x_A + \mu_B x_B \tag{2.41}$$

A **equação de Gibbs-Duhem** mostra que os potenciais químicos dos componentes não são independentes. Em um sistema binário, a partir da medição do potencial químico do componente A pode-se determinar o potencial químico do componente B:

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0 \tag{2.42}$$

Se a temperatura e pressão podem variar:

$$SdT - VdP + x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0 \tag{2.43}$$

O potencial químico do componente é uma função da temperatura, pressão e da composição química. Considerando um **sistema unário**, ou seja, uma substância pura, da equação (2.43):

$$d\mu = -S\,dT + V\,dP \tag{2.44}$$

Observa-se que o potencial químico depende das variações de temperatura e pressão do sistema unário.

b) Variação da energia livre de Gibbs devido à formação de uma solução binária

A maioria dos materiais têm sido produzidos por fusão e mistura das diferentes espécies químicas do material. Esses materiais produzidos pela mistura podem ser divididos em três tipos: solução, mistura mecânica e composto (Fig.2.11).

Em uma **solução** os componentes (átomos ou moléculas) misturam-se quase uniformemente, formando uma única fase. Em uma **mistura mecânica** os componentes ficam separados; tem-se uma mistura de componentes puros, pois um componente não se dissolve no outro. Também é uma mistura mecânica o sistema que apresenta uma mistura de duas ou mais fases. Um **composto** é uma substância na qual 2 ou mais componentes são quimicamente ligados em uma razão fixa das espécies, como NaCl e SiC.

As grandezas ou propriedades termodinâmicas que têm valores absolutos em termodinâmica são: T, P, V e S. As demais grandezas, que são as funções de energia, são avaliadas em relação a um estado de referência e o valor da grandeza termodinâmica será dada pela diferença entre o estado termodinâmico de interesse e o estado referência.

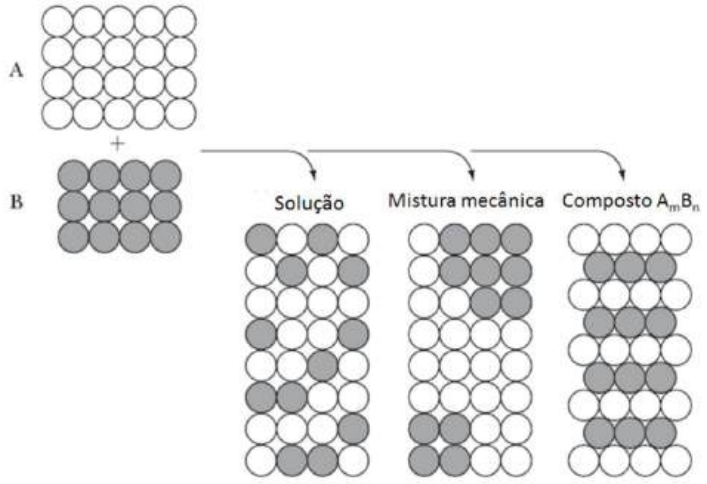


Fig.2.11- Tipos de misturas de componentes.

Para avaliar a variação da energia livre de Gibbs com o processo de mistura, considera-se inicialmente os componentes puros A e B a uma dada temperatura T e pressão P; esse é o estado de referência. Os componentes são misturados em quaisquer proporções para formar uma solução homogênea, mantendo-se a temperatura e pressão dos componentes puros (T e P constantes).

Seja G_A^0 e G_B^0 as energias livres de Gibbs molares dos componentes A e B no seu estado referência, respectivamente, onde (^{0}) indica componente puro; se P=1atm, o estado de referência é o **estado padrão**. Um mol de solução homogênea é feito pela mistura dos dois componentes: x_A mols de A e x_B mols de B.

A energia livre de Gibbs molar da mistura mecânica dos componentes puros em seu estado termodinâmico inicial, a uma dada temperatura e pressão, vale:

$$G^0 = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 \tag{2.45}$$

onde G^0 é uma função linear de x_B (fração molar do componente B), com inclinação $G_B^0 - G_A^0$.

Quando a mistura é feita, mantida fixas a temperatura e a pressão dos componentes puros, a energia livre de Gibbs molar da solução é:

$$G = x_A \mu_A + x_B \mu_B \tag{2.46}$$

A **energia livre de Gibbs molar de mistura,** ΔG_m, é dada:

$$\Delta G_m = G - G^0 = x_A(\mu_A - G_A^0) + x_B(\mu_B - G_B^0)$$

$$\Delta G_m = x_A \Delta\mu_A + x_B \Delta\mu_B \tag{2.47}$$

$$\text{onde:} \quad \Delta\mu_A = \mu_A - G_A^0 \quad \text{e} \quad \Delta\mu_B = \mu_B - G_B^0$$

onde $\Delta\mu_k$ é o potencial químico do componente k na solução em relação a seu estado puro

(energia livre de Gibbs de k puro).

Na Fig.2.12 é mostrada a energia livre de Gibbs molar da solução como uma função da fração molar do componente B, para uma dada temperatura e pressão. No gráfico, observa-se que $\Delta G_m=G-G^0$ é negativo, ou seja, do ponto de vista termodinâmico a mistura dos componentes A e B formam uma solução, em toda a faixa de composição química.

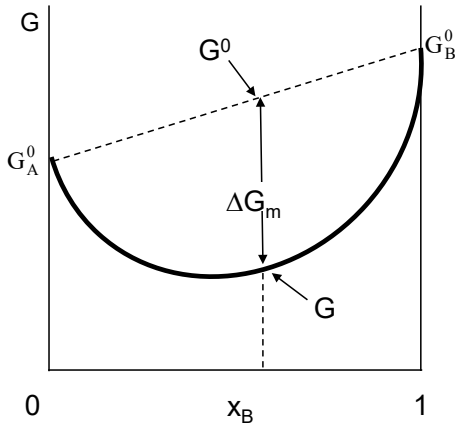


Fig.2.12- Energia livre de Gibbs molar da solução em função de x_B.

Os potenciais químicos dos componentes A e B podem ser determinados traçando a tangente à curva de energia livre de Gibbs molar de mistura, no ponto de composição global do sistema: x_B^0 ($x_A^0 = 1 - x_B^0$). O potencial químico do componente A, $\Delta\mu_A$, é a interseção da tangente à curva de ΔG_m com o eixo de ordenadas em $x_B=0$ (A puro) e o potencial químico do componente B, $\Delta\mu_B$, é a interseção da tangente à curva com o eixo de ordenadas em $x_B=1$ (B puro), como ilustrado na Fig.2.13. O valor da tangente vale:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_B}\right)_{x_B^0} = \Delta\mu_B - \Delta\mu_A \qquad (2.48)$$

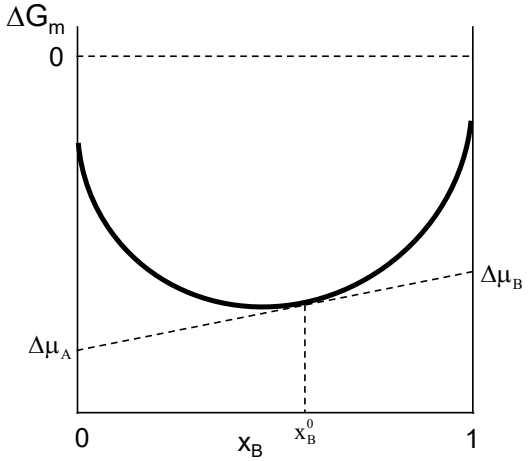


Fig.2.13- Energia de livre de Gibbs molar de mistura em função de x_B; potencial químico.

Observa-se que, se a composição da solução varia, os valores dos potenciais químicos dos componentes também variam, ou seja, a temperatura e pressão constantes, o potencial químico é uma função da composição química: $\boldsymbol{\mu_k=\mu_k(x_k)}$**.**

A entalpia molar e a entropia molar da mistura mecânica dos componentes puros em seu estado termodinâmico inicial, a uma dada temperatura e pressão, são H^0 e S^0, respectivamente. Após o processo de mistura, a entalpia molar de mistura (ΔH_m) e a entropia molar de mistura (ΔS_m) se relacionam com a energia livre de Gibbs molar de mistura:

$$\Delta H_m = H - H^0 \quad \text{e} \quad \Delta S_m = S - S^0$$
$$\text{Mas: } G = H - TS \quad \text{e} \quad G^0 = H^0 - TS^0$$
$$\Delta G_m = G - G^0 \quad \Rightarrow \quad \Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta H_m \tag{2.49}$$

c) Modelos termodinâmicos de soluções

De uma forma geral, os modelos termodinâmicos de soluções são expressões algébricas que correlacionam a energia livre de Gibbs de sistemas multicomponentes com a temperatura, pressão e da composição química. Por meio da minimização da energia livre de Gibbs, é possível avaliar o equilíbrio e estabilidade das fases (descrito graficamente por meio dos diagramas de fases), que é a essência da termodinâmica computacional. Três classes de soluções têm sido identificadas: soluções ideais, soluções regulares e as soluções reais.

c.1) <u>Soluções ideais</u>

O modelo de solução mais simples é denominado de ideal, em que a entalpia de mistura é zero, ou seja, considera-se que não existem interações entre os átomos ou as moléculas que formam a mistura dos componentes ou que essas interações são idênticas. Em uma solução ideal os átomos estão, no equilíbrio, distribuídos aleatoriamente e uma troca de átomos dentro da solução não causa mudanças na energia potencial do sistema (energia de ligação dos átomos). Para uma solução binária constituída dos componentes A e B:

$$\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{AB} = \varepsilon_{BB} \quad \Rightarrow \quad \Delta H_m = 0 \tag{2.50}$$

onde ε_{AA}, ε_{AB}, ε_{BB} são as energias de interação entre os átomos A-A, A-B e B-B, respectivamente.

Toda a força motriz para a mistura dos componentes vem do aumento da entropia do sistema e a energia livre de Gibbs molar de mistura é:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \Rightarrow \quad \Delta G_m = -T\Delta S_m \tag{2.51}$$

onde ΔS_m é a entropia de formação da solução ou entropia de mistura.

Para uma solução ideal a variação de energia livre de Gibbs associada ao processo de formação da solução é a causada pelo aumento de entropia configuracional. Para um 1mol de solução binária contendo N_A átomos de A e N_B átomos de B, sendo $N_A+N_B=N_o$ (N_o é a constante de Avogadro: $N_o=6{,}022\text{x}10^{23}\text{mol}^{-1}$), a entropia de mistura (entropia de configuração) pode ser avaliada a partir da equação de Boltzmann:

$$S = k_B \ln\Omega = k_B \ln\frac{N_o!}{N_A!N_B!} \tag{2.52}$$

Antes da mistura os componentes A e B estão puros e têm apenas uma configuração possível, o que resulta em uma entropia configuracional igual zero ($S^0=0$). Usando a equação de Stirling ($\ln N!=N\ln N-N$), a entropia molar de mistura ($\Delta S_m=S-S^0$) é dada por:

$$\Delta S_m = -R\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right) \tag{2.53}$$

onde $R=k_BN_0=8{,}314\text{J/Kmol}$ é a constante universal dos gases ideais e $k_B=1{,}38\text{x}10^{-23}\text{J/K}$ é a constante de Boltzmann.

E a energia livre de Gibbs molar de mistura é dada por:

$$\Delta G_m = RT\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right) \tag{2.54}$$

Usando a equação (2.47):

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= x_A\Delta\mu_A + x_B\Delta\mu_B = RT\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right) \\ \Delta\mu_A &= RT\ln x_A \quad \Rightarrow \quad \mu_A = G_A^0 + RT\ln x_A \\ \Delta\mu_B &= RT\ln x_B \quad \Rightarrow \quad \mu_B = G_B^0 + RT\ln x_B \end{aligned} \tag{2.55}$$

Na Fig.2.14 é mostrada a energia livre de Gibbs molar de mistura em função da fração molar do componente B a várias temperaturas. Para uma solução ideal, não existe variação de volume, energia interna e entalpia em relação aos respectivos valores dos componentes em seus estados puros.

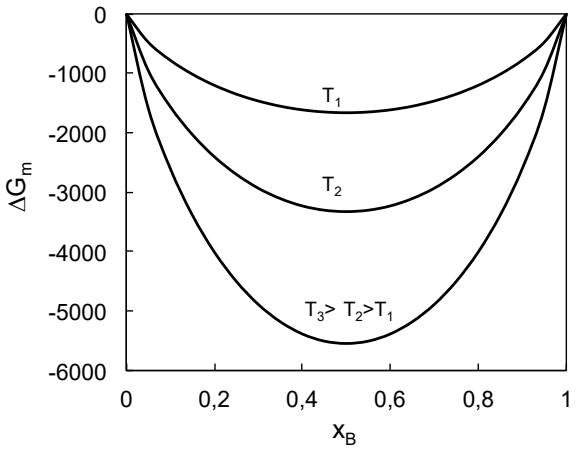


Fig.2.14- ΔG_m como uma função x_B para diferentes temperaturas.

c.2) Soluções regulares

O modelo mais simples, além do modelo de solução ideal, é o de solução regular, inicialmente introduzido por Hildebrant. Nesse modelo, a entropia de mistura (ΔS_m) é suposta ser a do modelo ideal e a entalpia de mistura é diferente de zero ($\Delta H_m \neq 0$). Considere o modelo para uma **solução binária**, constituída dos componentes A e B, cujas frações molares são x_A e x_B, respectivamente.

No modelo de solução regular assume-se que os diferentes pares que podem existir na solução binária, A-A, B-B e A-B, têm energias de ligação ε_{AA}, ε_{AB}, ε_{BB}, respectivamente. Deve-se lembrar que a **energia de ligação é uma grandeza negativa**. O modelo de solução regular pressupõe que: -o processo de mistura ocorre sem mudança de volume; -a entropia é configuracional (equação já estabelecida para a solução ideal); -a energia interna da solução provém da interação entre átomos e seus primeiros vizinhos; -o número de coordenação dos átomos é o mesmo antes e depois da mistura; -a interação entre os átomos não afeta sua distribuição, isto é, a distribuição é aleatória como na solução ideal.

A energia livre de Gibbs molar de mistura é dada por:

$$\Delta G_m = \Delta H_m + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \tag{2.56}$$

onde ΔH_m é a entalpia molar de mistura, que, para uma solução binária, é dada por:

$$\Delta H_m = \Omega x_A x_B \qquad \text{onde:} \quad \Omega = N_o z\left[\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})\right] \tag{2.57}$$

Ω é o parâmetro da solução regular e seu valor pode ser: $\Omega=0$, $\Omega>0$ ou $\Omega<0$, dependendo das energias de ligação entre os átomos A e B. A energia livre de Gibbs molar de mistura é:

$$\Delta G_m = \Omega x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \tag{2.58}$$

A entropia e a entalpia molar de mistura não são funções da temperatura no modelo de solução regular. A dependência de ΔG_m com a temperatura está contida no coeficiente do termo ΔS_m. Assim, para uma dada composição química, a energia livre de Gibbs molar de mistura é uma função linear da temperatura.

A Fig.2.15 mostra a entalpia molar de mistura e as correspondentes curvas da energia livre de Gibbs molar de mistura em função de x_B, para diferentes temperaturas. Para $\Omega<0$, $\Delta H_m<0$ e a mistura é favorável para todas as temperaturas, pois $\Delta G_m=\Delta H_m-T\Delta S_m$ é sempre negativo (Fig.2.15a). Para $\Omega>0$, $\Delta H_m>0$ e a mistura só é favorável se $|-T\,\Delta S_m| > \Delta H_m$, ou seja, a mistura é favorável a altas temperaturas, em que $\Delta G_m<0$ (Fig.2.15b). Em baixas temperaturas, a mistura não é favorável em um dado intervalo de composição, pois $|-T\,\Delta S_m| < \Delta H_m$ (Fig.2.15c).

Para $\Delta H_m>0$, a curva da energia livre de Gibbs molar de mistura varia com a temperatura. A contribuição da entalpia pode se negligenciada a temperaturas muito altas, onde os átomos tornam-se misturados aleatoriamente devido à agitação térmica, de modo que a energia livre de Gibbs tem um único mínimo. Contudo, em baixas temperaturas, a contribuição da entalpia introduz dois mínimos para pequenas e altas frações molares de B e um máximo em $x_B=0,5$.

Se $\Omega=0$, $2\varepsilon_{AB}=\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}$ (ou $\varepsilon_{AB}=\varepsilon_{AA}=\varepsilon_{BB}$) e $\Delta H_m=0$. O comportamento da solução é o de uma solução ideal.

Da equação (2.57), se $\Omega>0$ ($\Delta H_m>0$), observa-se que $2\varepsilon_{AB}>\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}$ e, como $\varepsilon<0$, a expressão em valor absoluto torna-se: $|2\varepsilon_{AB}|<|\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}|$, o que significa que as ligações entre átomos idênticos ou da mesma espécie (A-A ou B-B) são mais fortes do que as dos átomos diferentes A e B. A solução só é estável se a influência do termo $-T\Delta S_m$ for grande, o que ocorrerá a altas temperaturas. Como o efeito da entropia de mistura é menor a baixas temperaturas, há uma tendência de solubilidade limitada, o que resulta em uma tendência à separação de fases, uma rica em A e a outra rica em B.

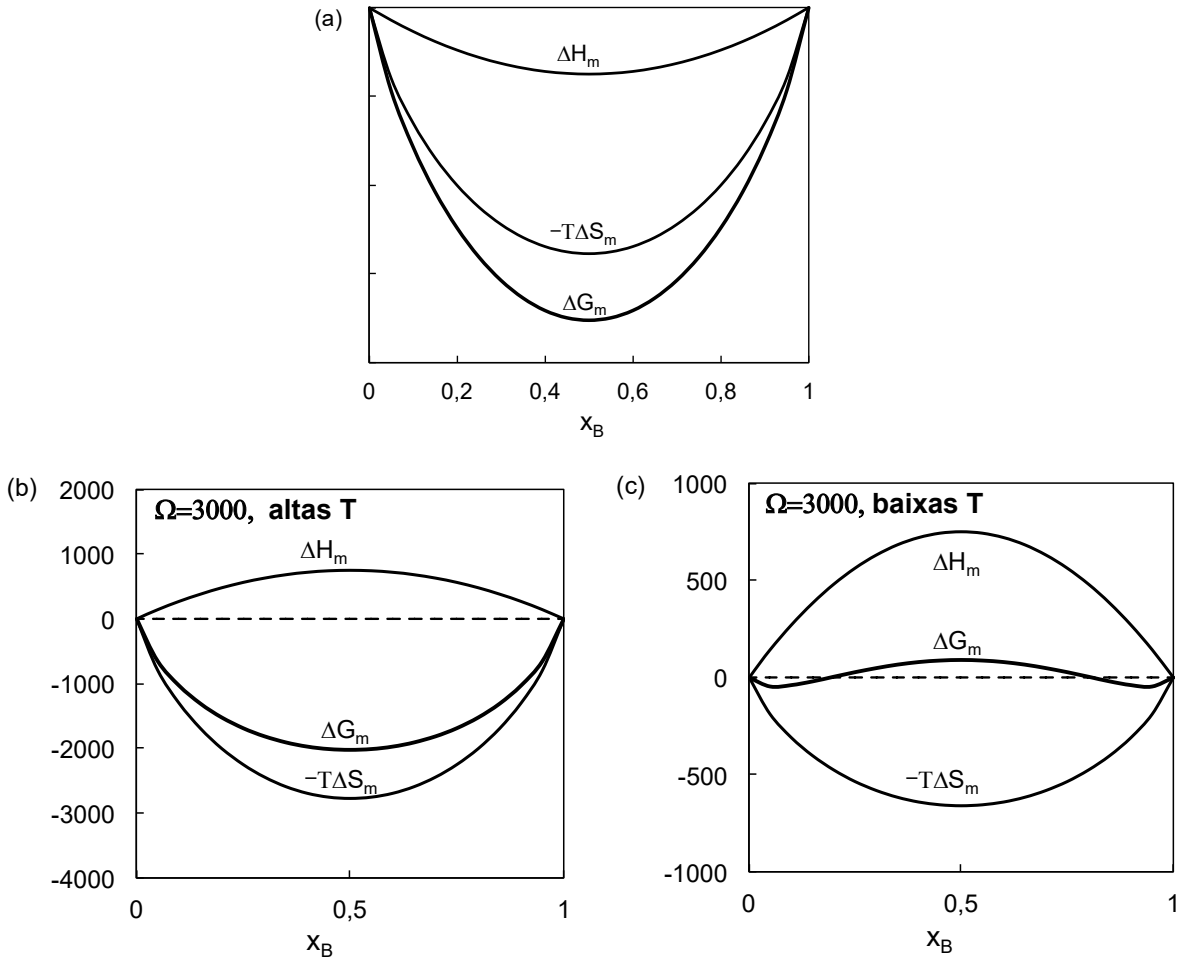


Fig.2.15- Energia livre de Gibbs molar de mistura em função de x_B em uma solução binária em que: a) $\Omega<0$; b) $\Omega>0$ e altas temperaturas; c) $\Omega>0$ e baixas temperaturas.

Da equação (2.57), se $\Omega<0$ ($\Delta H_m<0$), observa-se que $2\varepsilon_{AB}<\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}$, ou seja, $|2\varepsilon_{AB}|>|\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}|$, o que significa que as ligações entre átomos diferentes (A e B) são mais fortes do que as dos átomos idênticos. A solução é estável a qualquer temperatura, pois ΔG_m é sempre negativo ($\Delta G_m<0$). Em baixas temperaturas, quando a energia térmica dos átomos se torna menor, há uma tendência ao **ordenamento**, isto é, à formação preferencial de pares AB, ao invés da aleatoriedade na distribuição dos átomos de B na rede de A e vice-versa.

Poucas soluções reais obedecem, com rigor, o comportamento previsto pelo modelo de solução regular, mas o modelo é útil para mostrar os desvios da idealidade quando se considera as interações entre soluto e solvente. Além disso, o modelo de solução regular é simples e garante que a entalpia molar de mistura em excesso tenha valor nulo em ambos os extremos da composição química ($x_A=0$ e $x_B=0$).

A equação (2.58) pode ser reescrita como:

$$G = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + \Omega x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \tag{2.59}$$

Usando a relação $x_A x_B = x_A^2 x_B + x_B^2 x_A$ e as equações (2.41 e 2.59) tem-se, para uma solução regular, as expressões para o potencial químico dos componentes A e B:

$$\mu_A = G_A^0 + \Omega(1-x_A)^2 + RT\ln x_A \quad \text{e} \quad \mu_B = G_B^0 + \Omega(1-x_B)^2 + RT\ln x_B \tag{2.60}$$

d) Atividade e coeficiente de atividade dos componentes

A expressão (2.55) para o potencial químico dos componentes de um sistema que se comporta termodinamicamente como uma solução ideal é simples e é conveniente manter uma expressão similar para a expressão do potencial químico para uma solução real. Isso é feito definindo a **atividade**, $\mathbf{a_k}$, do componente **k** na solução:

$$\begin{aligned} &\mu_A = G_A^0 + RT\ln a_A \quad \text{e} \quad \mu_B = G_B^0 + RT\ln a_B \\ &\text{Componente k}: \quad \mu_k = G_k^0 + RT\ln a_k \end{aligned} \tag{2.61}$$

Sendo a atividade do componente **k** uma função da fração molar do componente, define-se o **coeficiente de atividade do componente k** (γ_k), uma grandeza adimensional, como sendo a razão entre a atividade do componente **k** na solução e sua fração molar:

$$\gamma_k = \frac{a_k}{x_k} \tag{2.62}$$

O coeficiente de atividade mede o quanto as interações entre os átomos ou moléculas em uma solução real desviam da idealidade, sendo esse desvio resultado das forças interatômicas ou intermoleculares. No modelo de solução ideal, assume-se que as forças de interação são

inexistentes ou idênticas entre os átomos ou moléculas.

Para uma solução binária regular constituída dos componentes A e B, a atividade e o coeficiente de atividade dos componentes valem:

$$\ln\gamma_A = \ln\left(\frac{a_A}{x_A}\right) = \frac{\Omega}{RT}\left(1-x_A\right)^2 \quad \text{e} \quad \ln\gamma_B = \ln\left(\frac{a_B}{x_B}\right) = \frac{\Omega}{RT}\left(1-x_B\right)^2 \tag{2.63}$$

Se as interações entre os átomos diferentes (A e B) e entre os átomos de mesma espécie (A-A ou B-B) são todas idênticas, a atividade do componente B varia linearmente com a fração molar de B (Fig.2.16, curva **a**). Como a solução tem um comportamento ideal: $\gamma_B=1$ e $a_B=x_B$.

Se a atração **A-B é mais fraca** que a atração A-A e B-B, o componente B tem uma maior tendência de escapar da solução, ou seja, o componente B é mais ativo na solução (mais fácil é a sua vaporização) e há um desvio positivo em relação à variação linear de a_B com x_B (Fig.2.16, curva **b**). Tem-se um desvio positivo da idealidade: $\gamma_B>1$ e $a_B>x_B$.

Se a atração **A-B é mais forte** que a atração A-A e B-B, o componente B é menos ativo na solução e há um desvio negativo em relação à variação linear de a_B com x_B (Fig.2.16, curva **c**). Tem-se um desvio negativo da idealidade: $\gamma_B<1$ e $a_B<x_B$.

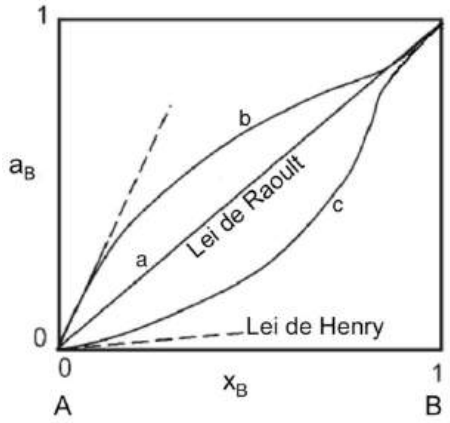


Fig.2.16- Variação da atividade do componente B com sua fração molar. A curva **a** corresponde a uma **solução ideal**, ou seja, $a_B=x_B$. A curva **b** corresponde ao desvio positivo do comportamento ideal e a curva **c** ao desvio negativo do comportamento ideal.

Para uma **solução diluída de B em A**, as equações (2.63) podem ser simplificadas quando $x_B \to 0$:

$$\begin{aligned} \gamma_B = \frac{a_B}{x_B} \approx \text{constante} \quad &\Rightarrow \quad \text{lei de Henry} \\ \gamma_A = \frac{a_A}{x_A} \approx 1 \quad &\Rightarrow \quad \text{lei de Rauolt} \end{aligned} \tag{2.64}$$

Observação: para o caso uma solução gasosa que se comporta como um gás ideal, a atividade do componente **k** é igual a sua pressão parcial, sendo a pressão de vapor de **k** puro: P^0=1atm.

e) Soluções reais

A energia livre de Gibbs molar de mistura de uma solução real binária pode ser calculada substituindo a equação (2.61) na equação (2.47):

$$\begin{gathered}\Delta G_m = x_A \Delta\mu_A + x_B \Delta\mu_B = x_A RT \ln a_A + x_B RT \ln a_B \\ \Delta G_m = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B) \\ \Delta G_m^{id} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad \text{e} \quad \Delta G_m^{ex} = RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B) \\ \Delta G_m = \Delta G_m^{id} + \Delta G_m^{ex}\end{gathered} \tag{2.65}$$

onde ΔG_m^{id} e ΔG_m^{ex} são as energias livres de Gibbs molares de mistura correspondentes ao comportamento ideal e ao desvio do comportamento ideal da solução, respectivamente.

Na Fig.2.17 é mostrada a energia livre de Gibbs molar da solução como uma função da fração molar do componente B, para uma dada temperatura e pressão. μ_A^{id} e μ_B^{id} são os potenciais químicos dos componentes supondo comportamento ideal da solução.

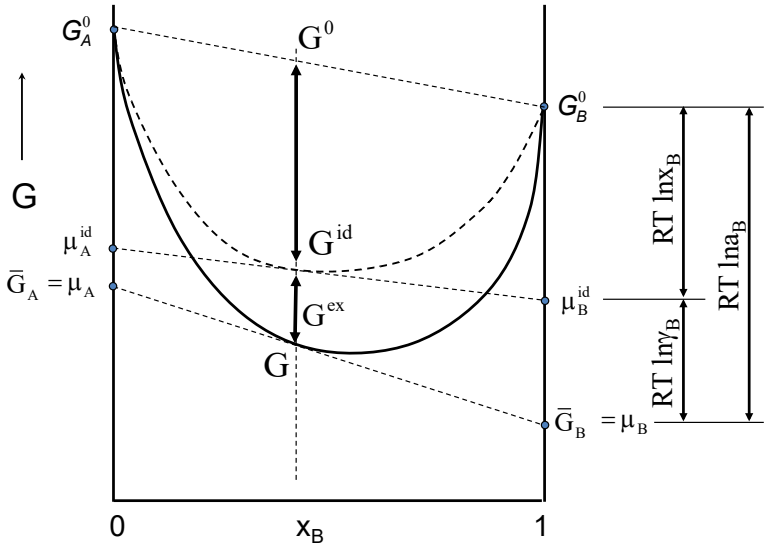


Fig.2.17- Energia livre de Gibbs molar de mistura de uma solução real em função de x_B.

f) Fases terminais e intermediárias

Se no estado sólido os átomos do soluto e solvente se arranjam no espaço formando uma estrutura cristalina, eles formam uma solução sólida, que caracteriza uma fase. Se essa solução sólida for baseada na rede cristalina de um dos componentes, estando os átomos do outro componente dissolvidos nessa rede, ela é denominada de **solução sólida terminal ou**

fase terminal.

Se, no entanto, os átomos do solvente e do soluto se arranjam segundo uma rede cristalina distinta, a solução é denominada **solução sólida intermediária ou fase intermediária**.

No sistema Cu (estrutura cristalina CFC – cúbica de face centrada) e Zn (estrutura HC – hexagonal compacta), observa-se que há a formação de duas fases terminais: -α com estrutura cristalina CFC, que é uma solução sólida de Zn no Cu, com solubilidade máxima de 38,4% de Zn no Cu; -η com estrutura HC, que é uma solução sólida de Cu no Zn, com solubilidade máxima de Cu no Zn de 2,3%. Esse sistema tem uma fase intermediária β, com estrutura cristalina CCC (cúbica de corpo centrado), que é estável à temperatura ambiente na faixa de composição de 47 a 50% em peso de Zn.

As fases intermediárias ocorrem em uma dada faixa de composição. Já os **compostos intermediários** têm composição fixa. Como exemplo, cita-se a enstatita ($MgSiO_3$) que se forma no sistema binário Mg_2SiO_4 - SiO_2. Se os componentes são ambos metálicos, o composto é denominado **intermetálico** e, como exemplo, pode-se citar a solução sólida intersticial de C no Fe, denominada de cementita, de estrutura cristalina ortorrômbica, com 12 átomos de Fe e 4 de carbono (Fe_3C) na célula unitária e com 6,67% em peso de C.

2.2.5 Diagramas de fases binários

Os diagramas de fases são um método prático para se descrever as faixas de temperatura, pressão e composição química em que as fases são estáveis. Os diagramas de fases são determinados por experimentos térmicos e por cálculos teóricos utilizando modelos de soluções. Devido as diversas aplicações dos diagramas de fases e a existência de incontáveis sistemas multifásicos de interesse tecnológico, a técnica evoluiu para o que hoje se conhece como método CALPHAD (CALculation of PHAse Diagrams), o qual utiliza bases de dados termodinâmicos aliadas a programas computacionais para o cálculo consistente de diagramas de fases.

De um diagrama de fases obtém-se um conjunto de informações, tais como: -temperatura de fusão dos componentes e compostos; -fases presentes em função da temperatura, pressão e composição química; -composição química das fases em equilíbrio; -quantidade ou fração em massa das fases; -limite de solubilidade em cada fase (concentração máxima de átomos de soluto que pode dissolver-se no solvente para formar uma solução sólida a uma dada temperatura); -a microestrutura que se formará em condições de equilíbrio; -as transformações de fases que podem ocorrer no equilíbrio, considerando um resfriamento muito lento.

É importante enfatizar que os diagramas de equilíbrio identificam transformações de fases em condições de mudanças muito lentas de temperatura. Em situações práticas, onde o aquecimento e resfriamento ocorrem mais rapidamente, os átomos não têm tempo suficiente para alcançar suas posições de equilíbrio e as transformações iniciam e terminam em temperaturas diferentes das previstas nos diagramas de equilíbrio. Contudo, os diagramas de equilíbrio fornecem informações importantes em procedimentos que envolvem os processos de aquecimento e resfriamento de materiais.

a) Regra das fases de Gibbs

A regra das fases de Gibbs permite determinar o número de variáveis (T, P, fração molar/% em peso) que pode variar independentemente sem mudar o número de fases do sistema, isto é, sem mudar o estado termodinâmico de um sistema. Gibbs chamou este número de **f: número de graus de liberdade do sistema**. Se o sistema tem **c** componentes e **p** fases, o número de graus de liberdade é dado por:

$$f = c - p + 2 \tag{2.66}$$

Esta equação é denominada **regra das fases de Gibbs**. Essa regra é um meio simples de se determinar o número mínimo de variáveis intensivas que devem ser especificadas, com o objetivo de determinar sem ambiguidade o estado termodinâmico do sistema. A aplicação da regra das fases não requer o conhecimento dos constituintes das fases e somente se aplica a sistemas que estão em equilíbrio.

No caso de um **sistema unário** (c=1) monofásico (p=1), o número de graus de liberdade é f=2, ou seja, como a composição química é fixa, a pressão e temperatura podem variar independentemente. Duas dimensões são necessárias para mostrar as relações de fases em função da pressão e temperatura.

No caso de um **sistema binário** (c=2, componentes A e B) monofásico, o número de graus de liberdade é f=3, ou seja, existem três variáveis independentes que especificam o sistema no equilíbrio: pressão, temperatura e composição química (x_A ou x_B, pois $x_B=1-x_A$). Se a pressão for constante (P=1atm), o número de graus de liberdade se reduz a f=2 e o sistema pode ser representado em um diagrama bidimensional (com duas variáveis): T e x_B.

No caso de um **sistema ternário** (c=3) monofásico o número de graus de liberdade é f=4, ou seja, existem quatro variáveis independentes que especificam o sistema no equilíbrio: P, T e composição química (x_A e x_B, por exemplo). A construção completa de um diagrama que represente todas essas variáveis requer um espaço de quatro dimensões. Portanto, para representar o diagrama ternário em três dimensões a pressão é fixada, normalmente P=1atm.

O número de graus de liberdade torna-se f=4-p e o sistema pode ser representado com três variáveis independentes: temperatura e duas variáveis de composição.

b) Regra da alavanca

A quantidade ou fração em massa das fases em qualquer região bifásica de um diagrama de fases é obtida pela **regra da alavanca,** que está relacionada com a composição química das fases e a composição química global do sistema.

Na Fig.2.18 é mostrada uma porção de um diagrama binário hipotético em que todas as fases presentes são sólidas. Existem dois campos de fases únicas denominadas de α e β separados pelo campo bifásico α+β. Na temperatura T_1, a composição química das fases é dada pelos pontos de interseção da linha de amarração (linha isotérmica) com as curvas de contorno: composição da fase α em % em peso é $\%W_B^{\alpha}$ e da fase β é $\%W_B^{\beta}$.

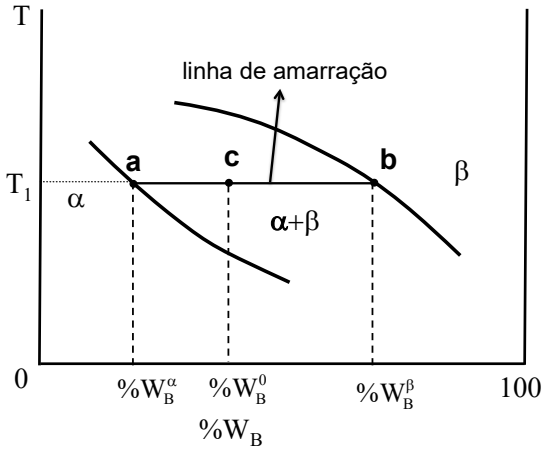


Fig.2.18- Porção de um diagrama binário hipotético. $\%W_B$: porcentagem em peso de B.

A **fração em massa ou quantidade da fase** é definida pela razão entre a massa da fase e a soma das massas das fases que coexistem em equilíbrio. Considerando o ponto de composição **c** no diagrama de fases da Fig.2.18, referente às coordenadas T_1 e $\%W_B^0$, tem-se as fases α e β coexistindo em equilíbrio e as frações em massa das fases α (f_α) e β (f_β) são:

$$f_\alpha = \frac{\%W_B^{\beta} - \%W_B^{0}}{\%W_B^{\beta} - \%W_B^{\alpha}} = \frac{\overline{cb}}{\overline{ab}} \quad \text{e} \quad f_\beta = 1 - f_\alpha = \frac{\%W_B^{0} - \%W_B^{\alpha}}{\%W_B^{\beta} - \%W_B^{\alpha}} = \frac{\overline{ac}}{\overline{ab}} \qquad (2.67)$$

c) Equilíbrio de duas fases

Para analisar o equilíbrio de duas fases em sistemas binários considere as fases α (solução sólida de B em A) e β (solução sólida de A em B) à mesma temperatura (T) e pressão (P). As

condições de equilíbrio estabelecem que não há gradiente de potencial químico dos componentes A e B nas duas fases:

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad \text{e} \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta \quad \Rightarrow \quad \Delta\mu_A^\alpha - \Delta\mu_B^\alpha = \Delta\mu_A^\beta - \Delta\mu_B^\beta \tag{2.68}$$

Quando os átomos de todos os componentes possuem o mesmo potencial químico nas duas fases, não há força motriz para a transferência de matéria entre elas, caracterizando um estado de equilíbrio estável. Nessa situação, a fração molar de um determinado componente pode assumir valores distintos em cada fase, embora ambas permaneçam em equilíbrio, isto é:

$$x_B^\alpha \neq x_B^\beta$$

Usando as equações (2.48 e 2.68), observa-se que as tangentes às curvas de energia livre de Gibbs em função de x_B para as fases α e β têm a mesma inclinação:

$$\Delta\mu_A^\alpha - \Delta\mu_B^\alpha = \Delta\mu_A^\beta - \Delta\mu_B^\beta \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial \Delta G_m^\alpha}{\partial x_B}\right)_{x_B^\alpha} = \left(\frac{\partial \Delta G_m^\beta}{\partial x_B}\right)_{x_B^\beta} \tag{2.69}$$

Na Fig.2.19a é mostrada as curvas de energia livre de Gibbs molar de mistura das fases α e β à temperatura T_1. Para composições do sistema entre x_B^α e x_B^β tem-se as duas fases α e β em equilíbrio; para $x_B < x_B^\alpha$ a fase estável é α e para $x_B > x_B^\beta$ a fase estável é β.

Quando a pressão é fixa e a temperatura varia, no diagrama de fases temperatura como uma função da composição, as composições x_B^α e x_B^β definem domínios onde existem fases únicas e domínios onde duas fases coexistem em equilíbrio. Na Fig.2.19b é sumarizada esta informação na linha de amarração à temperatura T_1. Observa-se que o campo bifásico de equilíbrio, $\alpha+\beta$, separa os campos monofásicos α e β.

d) Diagrama de fases isomorfo

O diagrama de fases isomorfo é o mais simples e os componentes A e B, de mesma estrutura cristalina, são completamente miscíveis em ambos os estados líquido e sólido em todas as proporções. Forma-se apenas uma solução sólida homogênea (uma única estrutura cristalina). O diagrama de fases isomorfo consiste em dois campos de fases monofásicos separados pelo campo bifásico e tem a forma de uma lente. A curva de contorno entre o campo monofásico líquido (ℓ) e o campo bifásico ($\alpha+\ell$) é denominada de **linha ou curva *liquidus*** e acima dessa curva tem-se a fase líquida estável. A curva de contorno entre o campo monofásico sólido (α) e o campo bifásico ($\alpha+\ell$) é denominada de **linha ou curva *solidus*** e abaixo dessa curva tem-se a fase sólida estável. Exemplos de sistemas cujos diagramas de fases são isomorfos: Ge-Si, Cu-Ni e NiO-MgO.

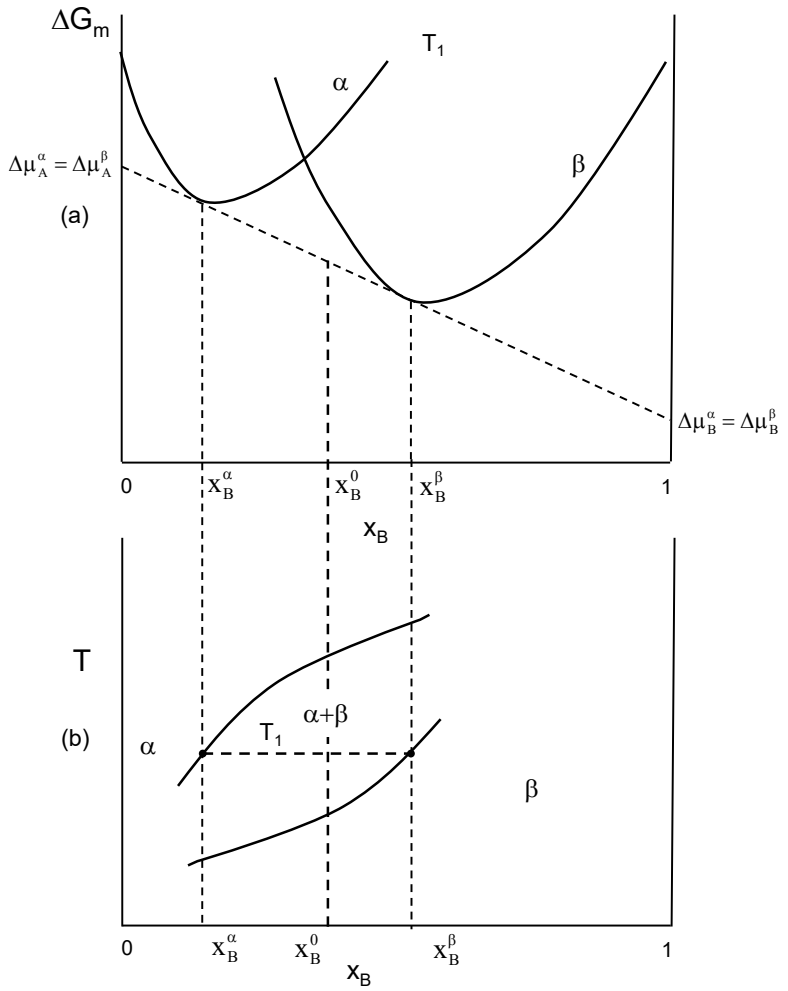


Fig.2.19- No equilíbrio, o sistema com composição x_B^0 tem a energia livre de Gibbs da mistura das fases α e β, cujas composições são de x_B^α e x_B^β, respectivamente. Ref. 2.1.

Exemplificando para o caso do sistema binário Si-Ge (A=Si, B=Ge), considerando que as fases sólida e líquida se comportam idealmente e que a diferença entre a capacidade térmica das fases sólida e líquida pode ser negligenciada, o diagrama de fases pode ser calculado supondo que as entropias de fusão e temperaturas de fusão do Ge e Si puros são conhecidas.

Nas Fig.2.20(a-g) são mostradas as curvas da energia livre de Gibbs molar de mistura das fases α e ℓ para várias temperaturas e o correspondente diagrama de fases (Fig.2.20h). Para T=2000K a fase estável é a líquida, que tem menor energia livre de Gibbs em toda a faixa de composição. Para T=1000K a fase de menor energia livre de Gibbs em toda a faixa de composição é a sólida. No intervalo entre 1210,4 e 1685K, as curvas de ΔG_m das fases ℓ e α se interceptam em um ponto (Fig.2-20c-e) e as tangentes comuns às duas curvas indicam os campos de fases estáveis: α, α+ℓ e ℓ.

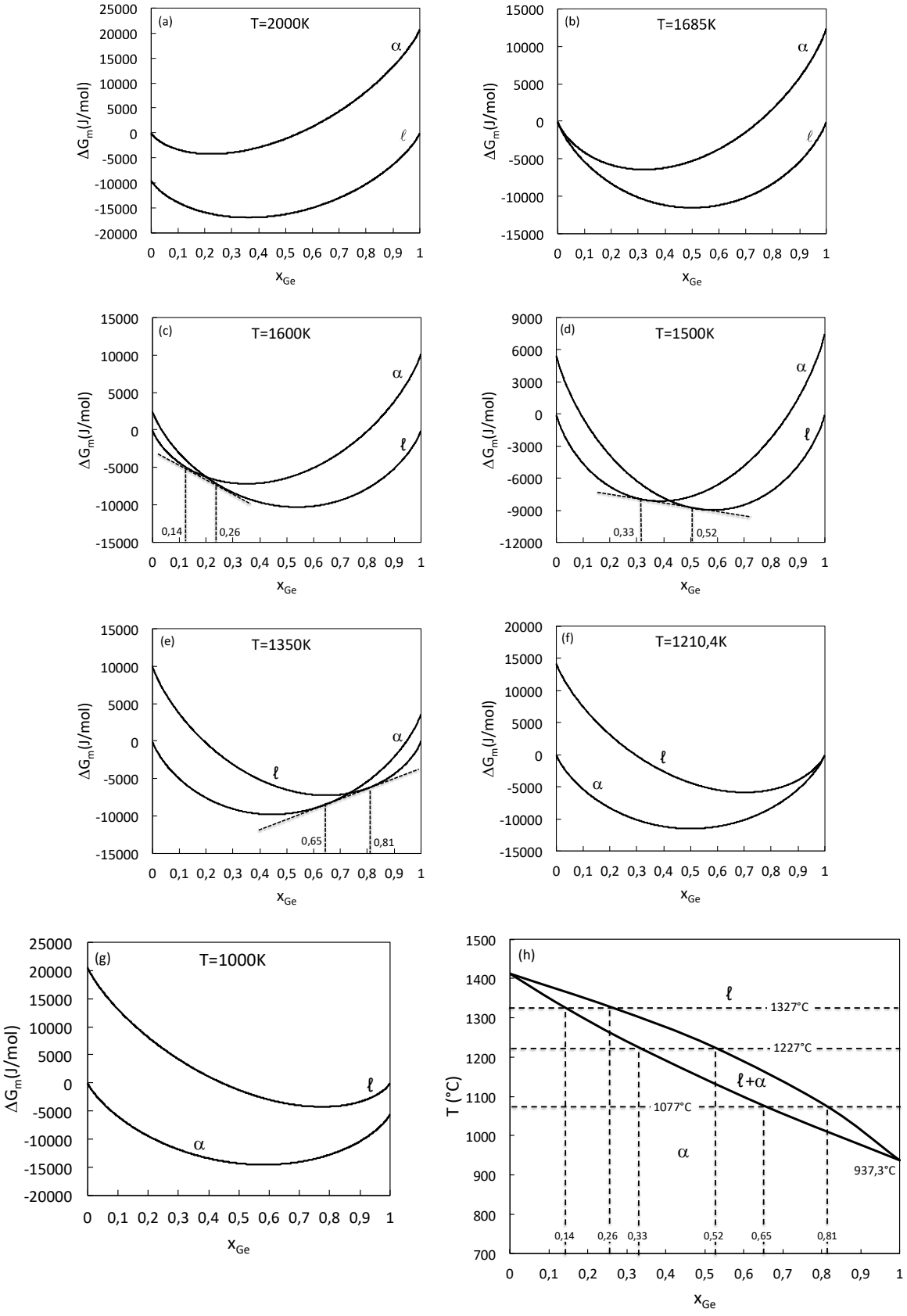


Fig.2.20- Curvas da energia livre de Gibbs molar de mistura das fases ideais α e ℓ a diferentes temperaturas: a) 2000K; b) 1685K; c) 1600K; d) 1500K; e) 1350K; f) 1210,4K; g) 1000K e o correspondente diagrama de fases binário isomorfo do sistema Si-Ge. Ref. 2.1.

Os diagramas de fases isomorfos Si-Ge e NiO-MgO apresentam um desvio negligenciável da idealidade. Já o sistema Cu-Ni apresenta um desvio não negligenciável da idealidade nas fases sólida e líquida.

e) Diagrama de fases com falha de miscibilidade

Em uma solução regular, considerando $\Delta H_m > 0$ ($\Omega > 0$), a mistura dos componentes A e B formando uma solução homogênea só é favorável a altas temperaturas, quando $\Delta G_m < 0$. Para um dado valor de Ω, existe um valor crítico de temperatura, T_C, abaixo da qual a solução homogênea não é estável e dissocia-se em duas fases: **falha ou hiato de miscibilidade**:

$$T_C = \frac{\Omega}{2R} \tag{2.70}$$

Como Ω é positivo, a interação entre os átomos A e B é equivalente a repulsão (as interações entre átomos idênticos, A-A ou B-B, são mais fortes do que as dos átomos diferentes A-B).

Nas Fig.2.21(a-f) são mostradas as curvas das energias livres de Gibbs molar de mistura das fases α e ℓ para várias temperaturas e o correspondente diagrama de fases (Fig.2.21g). Na temperatura de 386K, as curvas de energia livre de Gibbs das fases α e ℓ tangenciam-se em x_B=0,58. A fase líquida com composição química x_B=0,58 e à temperatura T=386K se solidifica **congruentemente**, ou seja, a fase sólida se forma com a mesma composição da fase líquida.

f) Transformações de fases invariantes

Os diagramas de fases binários podem apresentar transformações invariantes e reversíveis, que têm grau de liberdade zero, ou seja, a composição química das três fases e a temperatura têm valores únicos. As principais transformações invariantes são representadas nas Fig.2.22.

No diagrama de fases binário que apresenta uma transformação eutética, a fase líquida se transforma em duas fases sólidas em um resfriamento lento. O **ponto eutético** (ponto **e** na Fig.2.23) no diagrama de fases representa a temperatura mais baixa em que o líquido pode existir. Se os componentes A e B puros têm estruturas cristalinas diferentes, o sistema apresentará três fases: sólida α, sólida β e líquida ℓ.

As fases ou soluções homogêneas α e β são fases terminais, pois as fases α e β têm a mesma estrutura cristalina dos componentes puros A e B, respectivamente. A fase α é a solução sólida de B em A (solvente) e a fase β é a solução sólida de A em B (solvente).

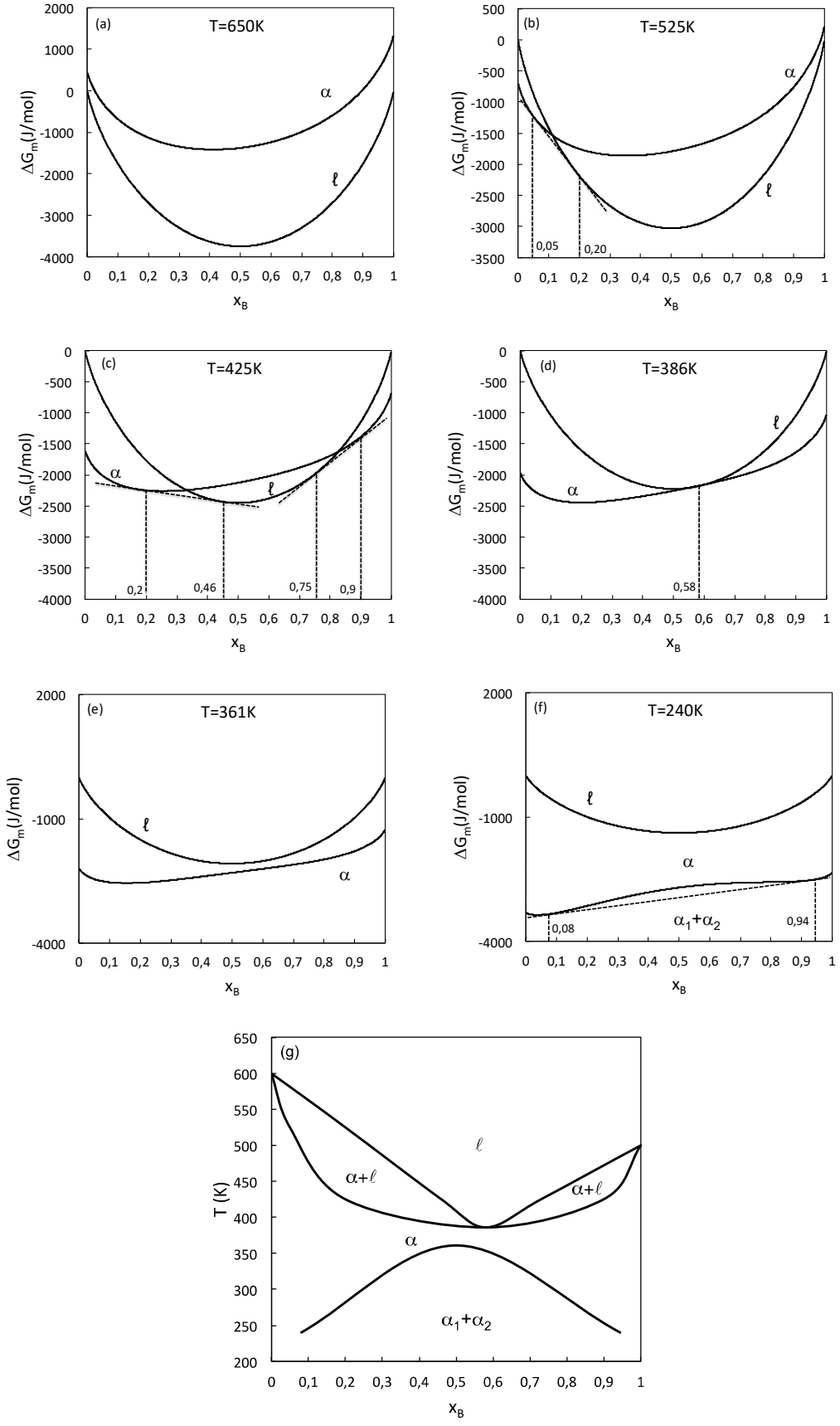


Fig.2.21- ΔG_m das fases α e ℓ a diferentes temperaturas (K): a) 650; b) 525; c) 425; d) 386; e) 361; f) 240; g) diagrama de fases binário isomorfo com falha de miscibilidade. Ref. 2.1.

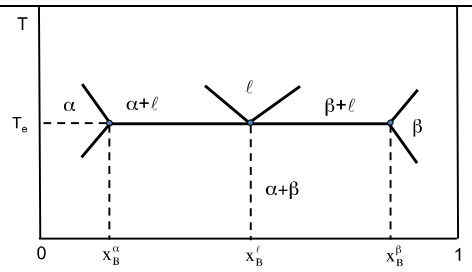
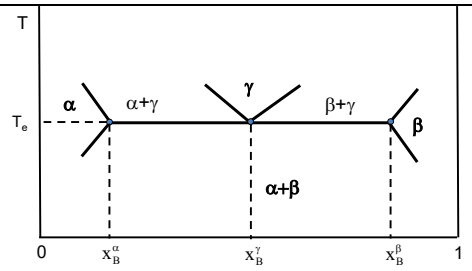
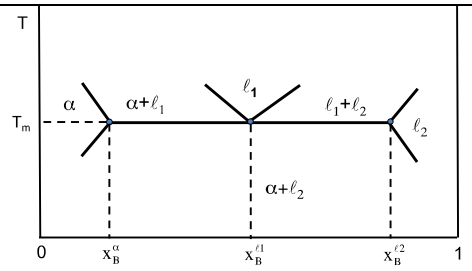
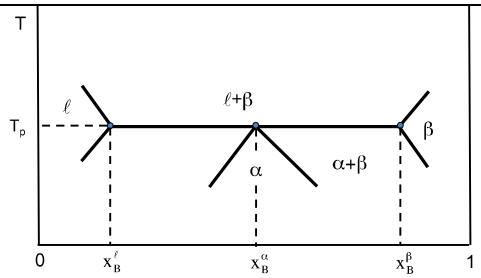
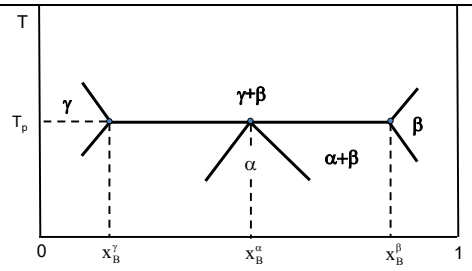
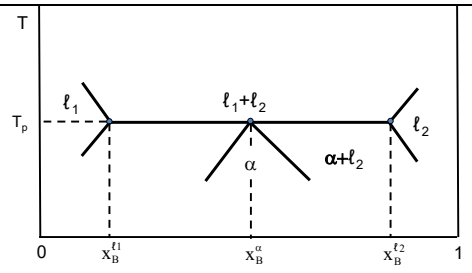
Transformação eutética $\ell(x_B^{\ell}) \rightarrow \alpha(x_B^{\alpha}) + \beta(x_B^{\beta})$	
Transformação eutetoide $\gamma(x_B^{\gamma}) \rightarrow \alpha(x_B^{\alpha}) + \beta(x_B^{\beta})$	
Transformação monotética $\ell_1(x_B^{\ell 1}) \rightarrow \alpha(x_B^{\alpha}) + \ell_2(x_B^{\ell 2})$	
Transformação peritética $\ell(x_B^{\ell}) + \beta(x_B^{\beta}) \rightarrow \alpha(x_B^{\alpha})$	
Transformação peritetoide $\gamma(x_B^{\gamma}) + \beta(x_B^{\beta}) \rightarrow \alpha(x_B^{\alpha})$	
Transformação sintética $\ell_1(x_B^{\ell 1}) + \ell_2(x_B^{\ell 2}) \rightarrow \alpha(x_B^{\alpha})$	

Fig.2.22- Transformações invariantes. Ref. 2.1.

A curva *solvus*, que separa as fases α e α+β, indica o limite de solubilidade máxima de B em A e a curva *solvus*, que separa as fases α+β e β, indica o limite de solubilidade máxima de A em B, a uma dada temperatura. A máxima solubilidade de B em A é dada pelo ponto de composição **a** e a máxima solubilidade de A em B é dada pelo ponto **b** (Fig.2.23).

O campo trifásico α+β+ℓ (linha isoterma) é contornado pelos campos monofásicos α, β e ℓ, e bifásicos α+β, α+ℓ e β+ℓ (Fig.2.23). Dois campos monofásicos vizinhos são separados pelo campo bifásico constituído pelas fases que compõem cada campo monofásico.

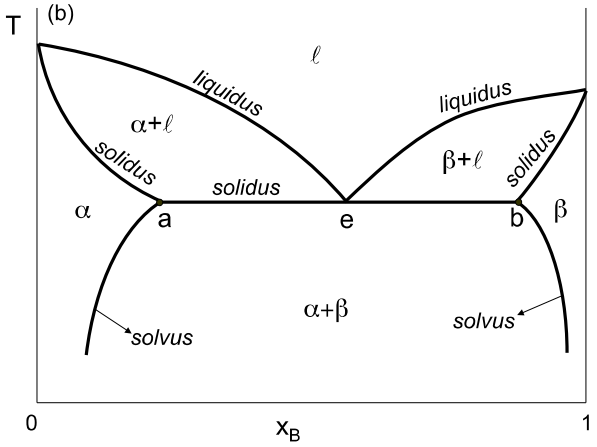


Fig.2.23- Diagrama eutético binário típico.

Na Fig.2.24 é representado um diagrama de fases binário hipotético apresentando as várias transformações invariantes, descritas abaixo. A fase μ é uma fase intermediária.

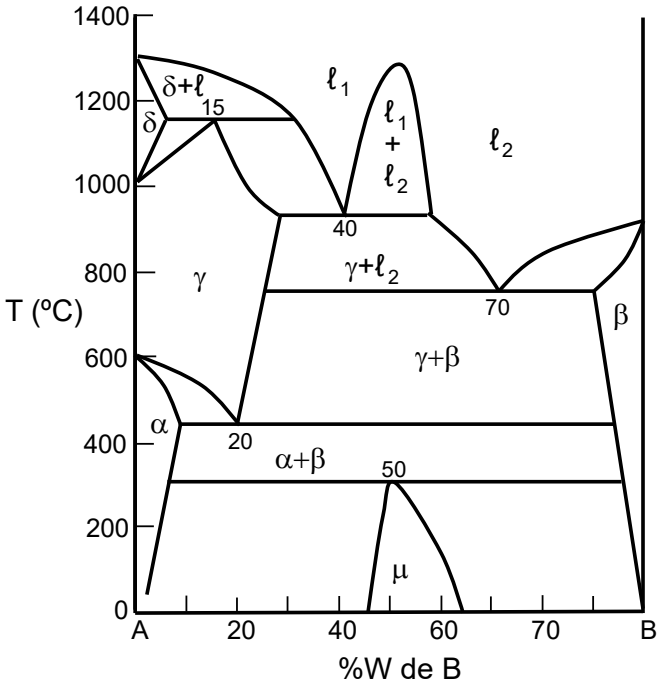


Fig.2.24- Diagrama de fases binário com diferentes transformações invariantes. Ref. 2.1.

T=1150ºC: transformação peritética → δ(5%B)+ℓ_1(31%B)→γ(15%B)

T=920ºC: transformação monotética → ℓ_1(40%B)→γ(28%B)+ℓ_2(58%B)

T=750ºC: transformação eutética → ℓ_2(70%B)→γ(25%B)+β(90%B)

T=450ºC: transformação eutetoide → γ(20%B)→α(8%B)+β(92%B)

T=300ºC: transformação peritetoide → α(7%B)+ β(96%B)→μ(50%B)

2.2.6 Diagramas de fases ternários

Nos sistemas ternários as variáveis externas a serem consideradas são: pressão, temperatura e fração molar (ou % em peso ou % molar) de dois componentes, A e B, por exemplo. A construção do diagrama de fases requer o uso de um espaço de quatro dimensões, o que é impraticável. Assim, a pressão normalmente é fixada em 1atm e o diagrama de fases ternário é construído em três dimensões (3D).

A regra das fases de Gibbs especifica que o número de graus de liberdade em um sistema ternário para P=1atm é f=4-p. No sistema ternário, pode-se observar 4 fases em equilíbrio (f=0); as 4 fases estão em equilíbrio à temperatura e composições únicas: **ponto invariante**.

Em um diagrama de fases tridimensional normalmente as composições são representadas em coordenadas triangulares no plano horizontal e a temperatura no eixo vertical. Para plotar as composições ternárias é comum usar um **triângulo equilátero**, denominado **triângulo de Gibbs**, com coordenadas em % molar ou % em peso. Os três componentes puros são representados nos vértices do triângulo; composições binárias são representadas nos lados do triângulo; as faces do poliedro são os diagramas de fases binários A-B, A-C, B-C (Fig.2.25); pontos de composição dentro do triângulo de Gibbs representam misturas dos três componentes; as linhas paralelas ao lado oposto ao vértice, para qualquer componente dado, são o lugar geométrico dos pontos para os quais aquele componente tem um valor de composição constante.

A representação dos sistemas ternários em 3D (modelo espacial) também não é suficiente, devido às distorções que surgem do traçado em perspectiva. Assim, é normal a apresentação dos diagramas ternários usando os seguintes diagramas em duas dimensões.

Diagramas bidimensionais (seções isotérmicas) representados por interseções de planos isotérmicos com as superfícies do diagrama ternário tridimensional (Fig.2.26).

Diagramas bidimensionais representados por projeções politérmicas das superfícies *liquidi* (Fig.2.27). As projeções politérmicas são projeções ortogonais das superfícies *liquidi* sobre o triângulo de Gibbs e resultam em um diagrama bidimensional, onde as temperaturas

das superfícies *liquidi* são plotadas como linhas isotérmicas. Essa representação permite determinar a temperatura de início de solidificação de um sistema, bem como os produtos e suas quantidades ou frações em massa que resultam do processo de solidificação.

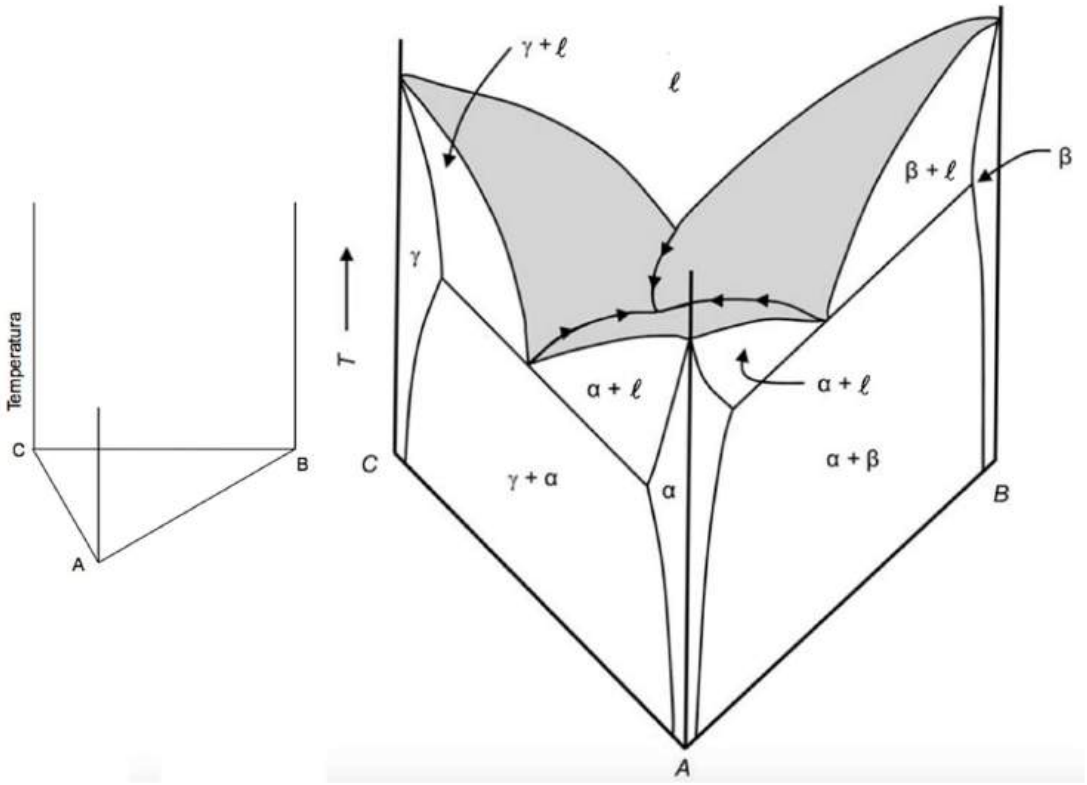


Fig.2.25- Modelo espacial de um diagrama de fases ternário hipotético; as faces do poliedro são diagramas binários. Adaptada da Ref. 2.4.

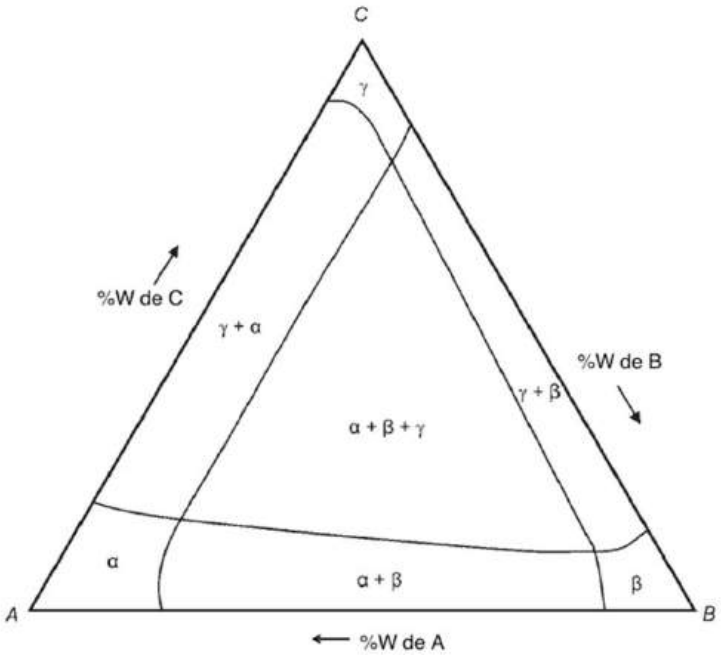


Fig.2.26- Seção isotérmica (T=300K) de um diagrama de fases ternário hipotético. Adaptada da Ref. 2.4.

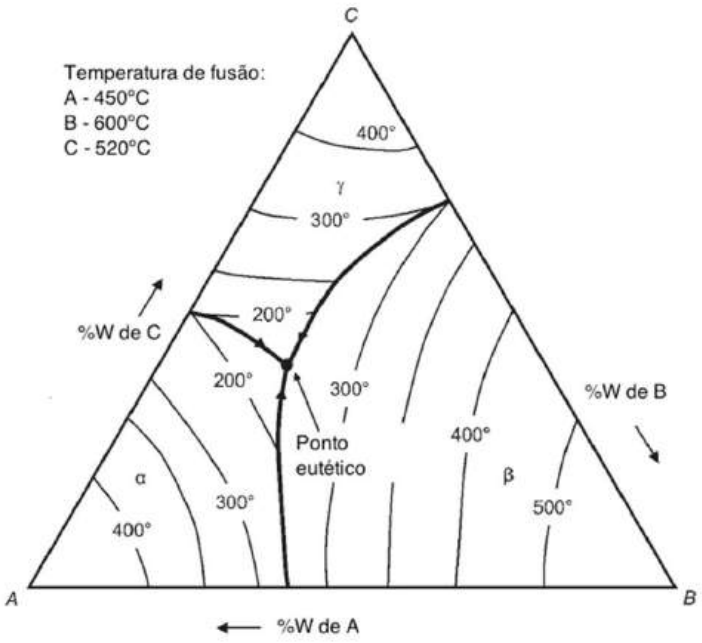


Fig.2.27- Projeção politérmica no triângulo de composição da superfície *liquidus* de um diagrama de fases ternário hipotético. As linhas são isotermas. Adaptada da Ref. 2.4.

Diagramas bidimensionais ou seções verticais (plano isoplético ou plano de igual composição). Essas seções indicam temperaturas de início e fim de transformação, quais fases estão presentes, mas não indicam as composições de duas fases em equilíbrio (Fig.2.28).

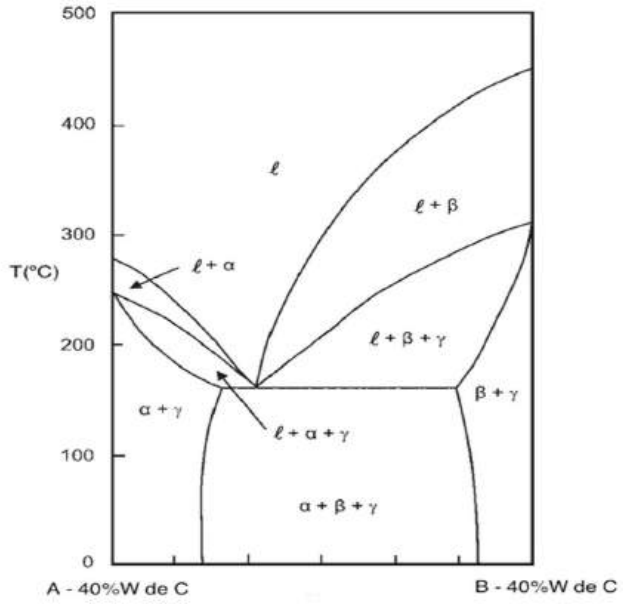


Fig.2.28- Seção vertical a 40%W de C de um diagrama ternário hipotético. %W - % em peso. Adaptada da Ref. 2.5.

A composição química de uma solução ternária é obtida **traçando pelo ponto de composição paralelas aos lados dos triângulos de Gibbs**. Na Fig.2.29 é exemplificada a

leitura da composição de duas soluções ternárias: - P = 70%A, 20%B e 10%C; - Q = 40%A, 30%B e 30%C; - uma solução binária: S = 70%B e 30%C.

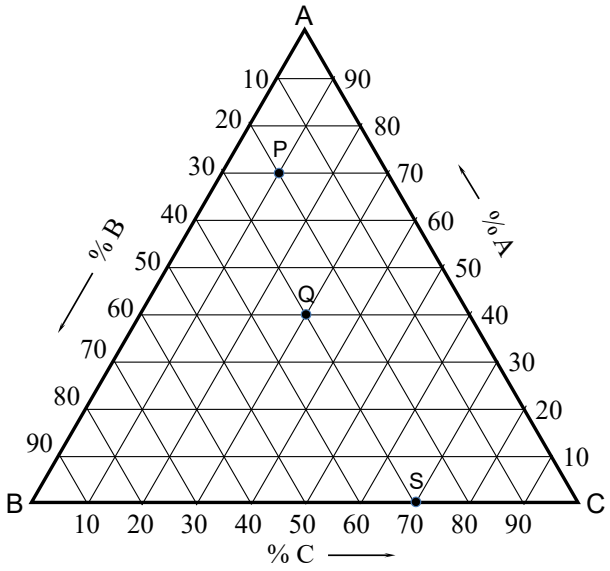


Fig.2.29- Triângulo de Gibbs com linhas de composição.

2.3 CINÉTICA

A termodinâmica permite avaliar se um processo, transformação ou reação, pode ou não ocorrer, por meio de relações entre as propriedades térmicas da matéria e as variáveis termodinâmicas do sistema, tais como: pressão, temperatura e composição química. Um processo só pode ocorrer se houver diminuição na energia livre de Gibbs do sistema, desde que haja força motriz suficiente. A termodinâmica é aplicável a sistemas em equilíbrio estável ou metaestável.

A cinética, por outro lado, busca determinar a rapidez que um processo pode ocorrer. As transformações ou reações e suas taxas controlam a estrutura do material resultante, a qual, por sua vez, determina suas propriedades. A cinética é aplicável a sistemas que evoluem de um estado de não equilíbrio para o de equilíbrio ou evoluem entre dois estados de equilíbrio.

No estudo da cinética de processos, busca-se conhecer a taxa na qual os materiais se formam, a taxa na qual eles são transformados e a taxa na qual eles se decompõem. Em geral, a formação e a decomposição são processos químicos, envolvendo a reação de duas ou mais espécies químicas. As transformações são usualmente processos físicos, tal como a fusão do gelo, que não envolve reação química. Existem situações em que ambos os processos cinéticos, físicos e químicos, ocorrem. Portanto, interessa conhecer a taxa em que um processo está ocorrendo.

A termodinâmica pode ser usada para calcular a força motriz para que uma transformação

ocorra, mas nada nos informa sobre a taxa de transformação. Observa-se que algumas transformações, que são termicamente possíveis em certos materiais, podem ocorrer muito lentamente. Frequentemente esses materiais podem permanecer por longos períodos em estados metaestáveis. Como exemplo de materiais em estados metaestáveis tem-se: madeira, cementita e vários metais cuja cinética de oxidação é muito lenta.

Esta aparente ausência de transformação espontânea é, na verdade, uma taxa ou velocidade de transformação muito baixa. A taxa de transformação é controlada pela existência e natureza de quaisquer barreiras que retardam a aproximação ao ponto de equilíbrio estável.

2.3.1 Constante de equilíbrio

Quando se analisa a velocidade em que uma reação química ocorre, avalia-se a taxa na qual os reagentes são consumidos ou, de forma equivalente, a taxa na qual os produtos são formados. Nas reações, o número de mols não é constante e é mais conveniente considerar a energia livre de Gibbs como uma soma de contribuições das energias livres de Gibbs individuais. Suponha a reação em que os reagentes A e B formam os produtos C e D:

$$\alpha A + \beta B \leftrightarrow \gamma C + \delta D \tag{2.71}$$

onde α, β, γ e δ são os coeficientes estequiométricos das espécies A, B, C e D, respectivamente. A variação da energia livre de Gibbs da reação, ΔG_r, é dada por:

$$\Delta G_r = \gamma \mu_C + \delta \mu_D - \left(\alpha \mu_A + \beta \mu_B\right) \tag{2.72}$$

onde μ_k é o potencial químico da espécie **k**. O valor do potencial químico do componente **k** está relacionado com a sua atividade (equação 2.61):

$$\mu_k = G_k^0 + RT \ln a_k \tag{2.73}$$

onde G_k^0 é a energia livre de Gibbs de **k** puro. A equação (2.72) torna-se:

$$\Delta G_r = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\left(a_C\right)^{\gamma} \left(a_D\right)^{\delta}}{\left(a_A\right)^{\alpha} \left(a_B\right)^{\beta}} \tag{2.74}$$

onde ΔG^0 é a variação de energia livre de Gibbs padrão da reação química. Se $\Delta G_r<0$, a reação é espontânea no sentido de formação dos produtos; mas, se $\Delta G_r>0$, a reação ocorre no sentido de decomposição dos produtos.

Qualquer que seja o estado inicial do sistema, ele evoluirá até atingir uma composição específica, que corresponde ao seu estado de equilíbrio, no qual $\Delta G_r=0$. Nessa condição, a constante de equilíbrio (K) para a reação vale:

$$K = \frac{(a_C)^{\gamma}(a_D)^{\delta}}{(a_A)^{\alpha}(a_B)^{\beta}} \tag{2.75}$$

Se as atividades das espécies estão relacionadas com suas concentrações (mol/m^3 ou mol/L):

$$K = \frac{[C]^{\gamma}[D]^{\delta}}{[A]^{\alpha}[B]^{\beta}} \tag{2.76}$$

Logo:

$$\Delta G^0 = -RT\ln K \quad \Rightarrow \quad K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \tag{2.77}$$

2.3.2 Equação de Arrhenius

A lei da ação das massas estabelece que a taxa de uma reação elementar, que ocorre em uma única etapa e a uma dada temperatura, é proporcional ao produto das massas ativas das espécies reagentes, ou seja, a taxa da reação direta (r_1), que ocorre da esquerda para direita, é função das concentrações de A e B elevadas a seus respectivos coeficientes estequiométricos:

$$r_1 = k_1[A]^{\alpha}[B]^{\beta} \tag{2.78}$$

onde k_1 é a constante de velocidade da reação direta. Similarmente, a taxa da reação inversa (r_2), que ocorre da direita para a esquerda, está relacionada à quantidade de produtos C e D presentes:

$$r_2 = k_2[C]^{\gamma}[D]^{\delta} \tag{2.79}$$

onde k_2 é a constante de velocidade da reação inversa. A unidade de k_1 e k_2 é s^{-1}.

No equilíbrio, que é o estado termodinâmico para o qual $\Delta G_r=0$, a taxa da reação direta deve ser igual à taxa da reação inversa, $r_1=r_2$, e das equações (2.78, 2.79 e 2.77):

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^{\gamma}[D]^{\delta}}{[A]^{\alpha}[B]^{\beta}} = K \quad \Rightarrow \quad \frac{k_1}{k_2} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \tag{2.80}$$

onde K é a constante de equilíbrio para a reação a uma temperatura constante. Definindo $\Delta G^0=G_d-G_i$, onde G_d é a energia de ativação da reação direta e G_i é a energia de ativação da reação inversa, tem-se:

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp\left(-\frac{G_d - G_i}{RT}\right) = \frac{\exp\left(-\frac{G_d}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{G_i}{RT}\right)} \quad \Rightarrow \quad k_1 \propto \exp\left(-\frac{G_d}{RT}\right) \tag{2.81}$$

A constante de velocidade da reação direta aumenta quando a temperatura aumenta e depende

do valor da energia de ativação, G_d, da reação direta.

O conceito de energia de ativação foi introduzido em 1889 pelo físico sueco Arrhenius e é um parâmetro com forte influência na taxa das reações, pois quanto maior a energia de ativação mais lenta é a reação a uma dada temperatura. A energia de ativação (E_a) é a energia mínima necessária para que as espécies reagentes iniciem uma reação química; é uma barreira energética que precise ser vencida pelas espécies reagentes para que a reação ocorre.

A equação de Arrhenius para a constante de velocidade é:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{2.82}$$

onde k_0 é a constante de proporcionalidade (fator pré-exponencial) e E_a é a energia de ativação. A equação de Arrhenius pode ser obtida da termodinâmica estatística, que considera que todas as moléculas em uma reação devem superar uma energia de ativação antes que elas reajam e formem produtos.

A equação de Arrhenius é uma combinação dos conceitos de energia de ativação e a distribuição de Boltzmann. A distribuição de Boltzmann permite determinar a fração de átomos ou moléculas (N/N_o – N_o é a constante de Avogadro) com a energia requerida para superar a barreira de energia de ativação, ΔG_a. A velocidade da transformação depende do número de átomos ou moléculas que tem energia maior que a energia de ativação. Assim, a velocidade ou taxa de transformação ou reação dependerá da altura da barreira de energia ΔG_a e da fonte de energia disponível, que normalmente é a energia térmica (processo denominado ativação térmica). A taxa na qual a transformação ou reação ocorre dependerá da frequência com que os átomos alcançam o estado ativado e é dada por:

$$\frac{N}{N_o} = \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{k_B T}\right) \quad \Rightarrow \quad v \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{k_B T}\right) \tag{2.83}$$

onde **v** é a taxa de transformação ou reação, k_B=1,38x10^{-23}J/K é a constante de Boltzmann e ΔG_a é uma quantidade atômica (em J). Mudando as quantidades de atômicas para molares:

$$v = C \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{RT}\right) \tag{2.84}$$

onde R=8,314J/molK é a constante universal dos gases ideais, ΔG_a é dado em J/mol e C é uma constante.

Pondo $\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a$ e $A = C.\exp(\Delta S_a/R)$ na equação (2.84), tem-se:

$$v = C \exp\left(-\frac{\Delta H_a - T\Delta S_a}{RT}\right) \quad \Rightarrow \quad v = A \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \tag{2.85}$$

onde ΔH_a é a entalpia ou energia de ativação. A equação de Arrhenius, que permite analisar a

cinética da transformação a partir da determinação de sua taxa ou velocidade, se aplica aos processos de difusão, variação de composição, reações químicas, transformações de fases etc.

O intervalo de tempo de duração de uma transformação ou reação pode ser estimado a partir da equação (2.85), pois o intervalo de tempo é inversamente proporcional à velocidade:

$$\Delta t \propto \exp\left(\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \tag{2.86}$$

Na Fig.2.30 é mostrada a energia livre de Gibbs em relação à evolução de uma transformação. Para que a fase α se transforme na fase β, de menor energia livre de Gibbs, os átomos ou moléculas que compõem a fase α devem superar a barreira de energia de ativação de altura ΔG_a, atingindo o estado ativado, e se rearranjarem formando a fase β. O estado ativado corresponde ao ponto de máxima energia livre de Gibbs. $\Delta G = G_\beta - G_\alpha$ é a força motriz para a transformação da fase α na fase β. Quanto maior a barreira de energia de ativação menor a velocidade ou taxa de transformação a uma dada temperatura. Para um dado sistema (energia de ativação constante) o aumento da temperatura implica em uma maior taxa de transformação.

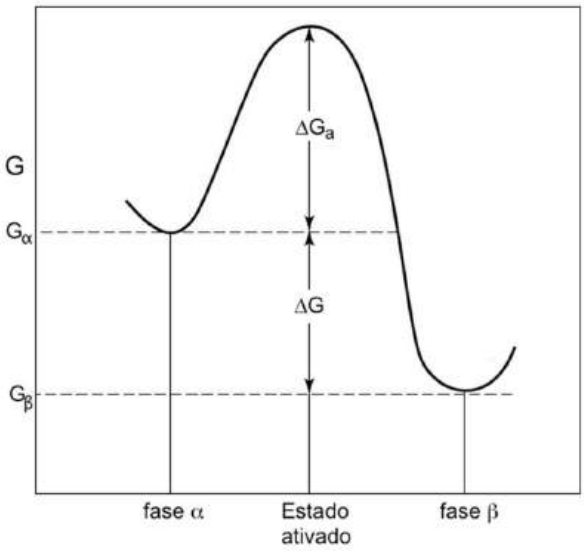


Fig.2.30- Barreira de energia de ativação de uma transformação de fases.

A energia de ativação pode ser determinada experimentalmente por meio da medição da velocidade de transformação em função da temperatura. Aplicando o logaritmo a ambos os membros da equação (2.85) tem-se:

$$\ln v = \ln A - \frac{\Delta H_a}{RT} \tag{2.87}$$

O gráfico de lnv em função de 1/T é uma reta cuja inclinação é $-\Delta H_a/R$ e cuja interseção com

o eixo de ordenadas em 1/T=0 é igual a lnA (Fig.2.31). Se a taxa da transformação tem uma única energia de ativação na faixa de medições realizadas, isso sugere que o mecanismo que controla a transformação é único. Se ocorrem mudanças na inclinação, mais de um mecanismo controla a transformação.

A taxa de transformação pode ser afetada por vários fatores, mas somente dois serão considerados, devido à sua natureza mais geral. A temperatura é a variável obviamente mais fácil de controlar, como mostra a equação (2.85). Da equação (2.85) podemos concluir que um aumento na temperatura do sistema acarreta um aumento na taxa de transformação.

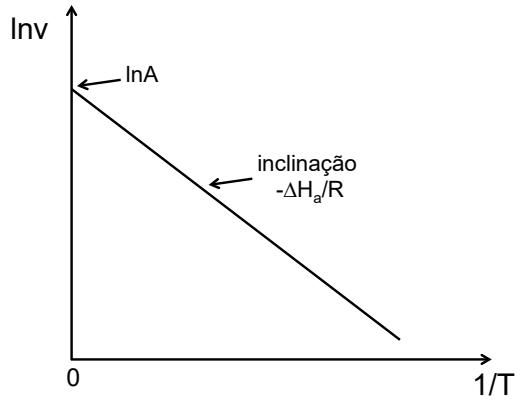


Fig.2.31- Gráfico de Arrhenius.

A energia ou entalpia de ativação é a outra variável na equação que pode ser modificada a fim de se alterar a taxa de transformação. Um ΔG_a menor resulta em uma taxa maior de transformação ou reação (desde que as outras variáveis sejam mantidas constantes). Uma das formas mais importantes de acelerar uma reação é por meio do uso de um catalisador, que não é consumido na reação; não altera a composição química dos reagentes e produtos. O catalisador não diminui a energia de ativação da reação não catalisada; o catalisador oferece um caminho alternativo de reação que possui uma barreira energia de ativação mais baixa, como se mostra na Fig.2.32.

Na biologia as reações associadas ao metabolismo são aceleradas por ação de catalisadores especiais denominados **enzimas**.

Os combustíveis fósseis como a gasolina, o óleo diesel, o etanol, dentre outros, liberam energia térmica a partir de uma reação química de combustão. O dióxido de carbono e a água são os produtos principais da reação. Porém, a combustão incompleta juntamente com as impurezas presentes na maioria dos combustíveis fósseis são as principais causas da emissão de poluentes, entre eles, hidrocarbonetos, aldeídos, monóxido de carbono (CO), SO_2, SO_3, NO e NO_2. Esses gases emitidos por meio da combustão de combustíveis fósseis têm efeitos

danosos ao organismo humano. A utilização de **catalisadores automotivos** constitui uma das ferramentas que permite a diminuição da emissão de tais poluentes, garantindo a preservação da qualidade do ar nos pequenos e grandes centros urbanos, de vida das pessoas e o equilíbrio socioambiental. Os metais ativos nos catalisadores automotivos (combustíveis: gasolina e etanol) são paládio, platina e/ou ródio.

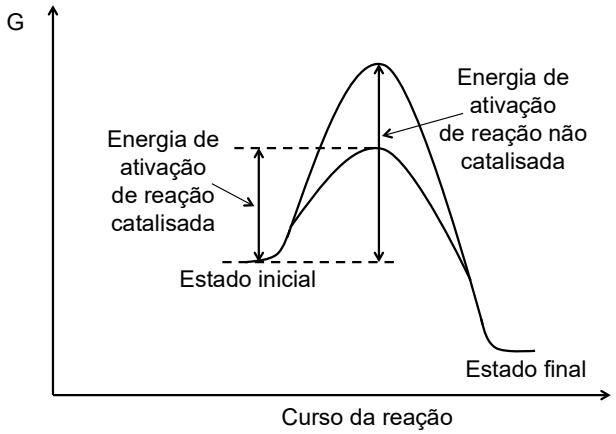


Fig. 2.32- Influência do catalisador sobre uma reação.

REFERÊNCIAS

2.1- A. B. Cota, Termodinâmica dos Materiais. https://site.gorceix.org.br/jornais/livros, 2020.

2.2- David A. Porter et al., Phase Transformations in Metals and Alloys. Taylor & Francis Group, 2009.

2.3- W. Hume-Rothery and G. V. Raynor, The structure of Metals and Alloys. Institute of Metals, London, 1954.

2.4- F.C. Campbell, Phase Diagrams–Understanding the Basics. ASM International, 2012.

EXERCÍCIOS

2.1) Explique por que é necessário fornecer energia para que um sistema material passe de um estado de equilíbrio metaestável para um estado de equilíbrio estável, que apresenta energia mais baixa.

2.2) Estime a temperatura na qual um átomo de Au no volume do líquido experimentará uma força motriz para a solidificação de ΔG=-0,005eV. Dados: ΔH_F=12,7kJ/mol; T_F(Au)=1063ºC; N_o=6,022x10^{23}átomos/mol; 1eV=1,6x10^{-19}J.

2.3) O Mg funde-se a 650ºC, apresenta entalpia de fusão igual a 370kJ/kg e sua massa atômica é 24,3g/mol. a) Calcule a variação de entropia associada à solidificação de um mol de Mg. b) Qual é a variação de energia interna, supondo que o termo PV pode ser negligenciado?

2.4) Explique, no contexto de soluções binárias, o que significa o termo potencial químico. Justifique o fato de que a tangente comum às curvas de energia livre de Gibbs em função da fração molar de duas fases permite determinar as composições de equilíbrio das duas fases.

2.5) Mostre que: $\left[\partial\left(\Delta G / T\right) / \partial T\right]_P = -\Delta H / T^2$.

2.6) A energia livre de Gibbs de formação do enxofre monoclínico é 0,096kJ/mol e a do enxofre romboédrico é igual a zero por definição. A variação da entalpia de formação do enxofre monoclínico a 298,15K é 0,33kJ/mol. Supondo que ΔH é independente da temperatura, determine ΔG para formar o enxofre monoclínico a partir do enxofre romboédrico a 500K. Use a equação do exercício 2.5.

2.7) A entropia molar padrão do enxofre com estrutura cristalina romboédrica é 31,80J/Kmol e a do enxofre com estrutura monoclínica é 32,6J/Kmol. A energia livre de Gibbs de formação do enxofre monoclínico é 0,096kJ/mol e a do enxofre romboédrico é igual a zero por definição (T=298,15K). a) Pode um aumento de temperatura tornar o enxofre monoclínico mais estável que o enxofre romboédrico a P=1atm? b) Se a resposta do item **a** for sim, em que temperatura ocorrerá a transição a 1atm?

2.8) Para um sistema unário, por que as fases alotrópicas estáveis a altas temperaturas têm mais alta entalpia do que as fases alotrópicas estáveis a baixas temperaturas?

2.9) Dois componentes A e B formam uma solução líquida ideal, mas são sempre imiscíveis no estado sólido. A entropia de fusão de A e B é 8,4J/Kmol e as temperaturas de fusão são 1500 e 1300K, respectivamente. Supondo que as capacidades térmicas das soluções líquida e sólida são iguais, determine a composição e a temperatura do ponto eutético no diagrama de fase.

2.10) Para a reação na fase gasosa $H_2+I_2 \rightarrow 2HI$ à temperatura de 373,15K a constante de

velocidade é igual a $8,74x10^{-15}Lmol^{-1}s^{-1}$ e a 473,15K a constante de velocidade é igual a $9,53x10^{-10}Lmol^{-1}s^{-1}$. Determine a energia de ativação e o fator pré-exponencial.

2.11) Considere os seguintes dados para a dissolução do Ti no Al fundido para formar o composto $TiAl_3$. Determine a energia de ativação associada à taxa de dissolução do Ti.

T (ºC)	700	750	800	850	900
Taxa	$1,51x10^{-6}$	$2,605x10^{-6}$	$4,17x10^{-6}$	$6,13x10^{-6}$	$9,36x10^{-6}$

2.12) Suponha que a velocidade absoluta de uma certa transformação de fase não possa ser medida. Contudo, pode-se medir a relação das velocidades, $r=v_2/v_1$, em duas temperaturas T_2 e T_1. Determine a energia da ativação desta transformação em função de r, T_2 e T_1.

2.13) O gráfico na Fig.2.33 informa a taxa em que uma transformação ocorre como uma função da temperatura. Determine a energia de ativação desta transformação.

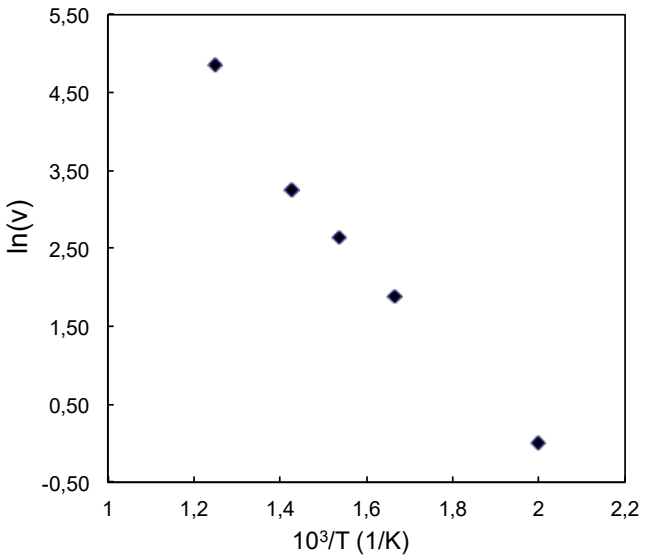


Fig.2.33- Gráfico de Arrhenius: velocidade da transformação em função de 1000/T.

Capítulo 3. Estruturas e Interfaces dos materiais

3.1 INTRODUÇÃO

Uma fase é caracterizada pelo seu estado de agregação (sólido, líquido ou vapor), sua estrutura cristalina (se no estado sólido) e sua composição química. Assim, no estudo das transformações de fases é necessário o conhecimento de conceitos associados à estrutura dos materiais, que é um tópico comum nos livros de Introdução a Ciência e Engenharia de Materiais.

Além disso, a natureza das interfaces e suas energias têm um papel importante durante as transformações de fases em materiais. Durante a nucleação de uma nova fase, a interface criada entre o núcleo e a fase matriz metaestável contribui para o aumento da energia livre de Gibbs do sistema. Isso implica em uma barreira de ativação para a nucleação da nova fase, cuja magnitude, entre outros fatores, também depende da energia da interface. A energia da interface é crítica no entendimento da nucleação e de outros processos como crescimento de grão, coalescimento de partículas e sinterização.

É suposto que o leitor já está familiarizado com a descrição da estrutura dos materiais e da termodinâmica de interfaces, mas será feito uma revisão sucinta dos conceitos que são importantes no estudo das transformações de fases.

O primeiro item, que será descrito é a estrutura dos materiais. As ligações interatômicas e intermoleculares apresentam características que determinam as propriedades físicas, mecânicas e químicas dos materiais, incluindo o estado de agregação (sólido, líquido ou vapor), assim como a estrutura dos materiais: cristalinos e amorfos (não cristalinos). Os defeitos estruturais em sólidos, lacunas e íons intersticiais, são responsáveis pela difusão em volume. No segundo item, serão descritas as interfaces dos materiais e a microestrutura. Diversos livros tratam da termodinâmica das interfaces (Termodinâmica dos Materiais, 2020, André Barros Cota, disponível em pdf: https://site.gorceix.org.br/jornais/livros). A ênfase que desde capítulo recairá sobre os aspectos das interfaces em sólidos que influenciam as energias e outras propriedades relevantes, afetando o desenvolvimento microestrutural e outros diversos processos cinéticos.

3.2 ESTRUTURA DOS MATERIAIS

3.2.1 Ligações interatômicas e intermoleculares

As características das ligações interatômicas e intermoleculares determinam a estrutura e

as propriedades dos materiais, dependendo das condições em que elas são formadas. Por exemplo, no caso da grafita, ligações primárias fortes entre os átomos de carbono formam anéis hexagonais contidos em um mesmo plano (em uma rede bidimensional), enquanto as forças de interação que mantém os planos juntos são mais fracas. A estrutura é formada de planos adjacentes que podem facilmente deslizar um sobre os outros e o material tem boas propriedades como lubrificante. Por outro lado, quando o sólido é submetido a altas temperaturas e pressões, o tipo de ligação é alterado, dando origem a uma estrutura tridimensional composta por um arranjo tetraédrico de átomos de carbono, formando o diamante. Por apresentar a maior dureza ao risco entre os materiais conhecidos, o diamante é amplamente utilizado como abrasivo.

As ligações interatômicas podem ser classificadas quanto à sua intensidade em ligações primárias ou fortes e ligações secundárias ou de van de Waals. As ligações primárias se caracterizam por apresentarem uma energia de ligação que varia de aproximadamente 80 a 1500kJ/mol, enquanto a energia das ligações secundárias é da ordem de 10kJ/mol. As ligações primárias são de três tipos: iônica, covalente e metálica.

a) Ligações primárias

Na **ligação iônica** um ou mais elétrons são transferidos de um átomo eletropositivo para outro mais eletronegativo. Em uma ligação iônica ideal ocorre uma transferência completa de carga eletrônica de um átomo para outro. A ligação pode ser entendida como resultado da atração entre os íons negativo (ânion) e positivo (cátion). O exemplo clássico de um material iônico é o NaCl. As forças de atração entre os íons positivo e negativo são eletrostáticas. A **ligação iônica é não direcional**, ou seja, a magnitude da ligação é igual em todas as direções em torno de um íon. Para os materiais iônicos estáveis, todos os íons positivos têm como vizinhos mais próximos íons carregados negativamente em um esquema tridimensional e vice-versa. A ligação iônica predomina em muitos materiais cerâmicos, mas é importante destacar que eles apresentam um certo grau de ligação covalente.

Na **ligação covalente** um ou mais elétrons são compartilhados entre dois átomos, gerando uma força de atração entre os átomos que participam da ligação. Quando dois átomos se ligam covalentemente, cada um deles contribui com pelo menos um elétron para a ligação, de modo que os elétrons compartilhados passam a pertencer a ambos os átomos. Muitas moléculas elementares não metálicas (H_2, Cl_2, F_2 etc.) e moléculas que contêm átomos diferentes (CH_4, H_2O, HNO_3, HF etc.) são ligadas covalentemente. A ligação covalente é encontrada em sólidos elementares como o diamante (carbono), Si e Ge, bem como em outros compostos

sólidos como GaAs, InSb e SiC. A ligação covalente apresenta frequentemente características de direcionalidade preferencial, isto é, a **ligação covalente é direcional**. As ligações covalentes podem ser muito fortes como no diamante ou muito fracas como no bismuto. A ligação covalente é a principal responsável pela formação das estruturas moleculares dos compostos orgânicos e pelas estruturas macromoleculares dos polímeros. É importante enfatizar que, no caso dos polímeros, a ligação entre os átomos na cadeia da macromolécula é uma ligação covalente forte, enquanto as ligações intercadeias, que mantêm as macromoléculas unidas, são ligações secundárias fracas.

Ligações puramente iônicas ou covalentes ocorrem em poucos compostos, sendo comum ter ligações interatômicas que são **parcialmente iônicas e parcialmente covalentes**.

A **ligação metálica** é encontrada em metais e suas ligas. Os materiais metálicos têm um, dois ou no máximo três elétrons de valência que não estão ligados a um único átomo no sólido e são mais ou menos livres para se moverem através de todo o metal. O núcleo atômico e os elétrons que não são de valência formam um cátion, o qual é envolvido por uma "nuvem" ou "gás" de elétrons. Os elétrons da "nuvem" atuam como uma “cola” mantendo os cátions unidos. Os materiais metálicos, embora sempre apresentem caráter de ligação metálica predominante, exibem um certo caráter de ligação covalente. Quanto menor o número de elétrons de valência do átomo metálico maior será a predominância da ligação metálica. Os metais sódio, potássio, cobre, prata e o ouro têm caráter de ligação metálica muito forte. Já os metais de transição, que apresentam elevado número de elétrons de valência nos seus átomos, tais como: níquel, ferro, tungstênio e vanádio, apresentam uma parcela apreciável de ligações covalentes. **As ligações metálicas são não direcionais**.

b) Ligações secundárias

As forças das ligações secundárias ou forças de Van der Waals são de natureza eletrostática e atuam entre moléculas e entre átomos estáveis, como os gases nobres. Elas são ligações fracas. Elas existem virtualmente entre todos os átomos ou moléculas, mas sua presença é ofuscada se qualquer uma das três ligações primárias estão presentes. As forças de Van der Waals surgem das interações entre dipolos atômicos ou moleculares (dipolo elétrico surge de uma assimetria no centro de cargas elétricas de um átomo ou molécula, o que resulta em uma separação de porções de cargas positivas e negativas). Interações entre dipolos ocorrem entre dipolos induzidos (caso de moléculas e átomos de gases nobres), entre dipolos permanentes (moléculas polares, como a H_2O) e entre dipolos induzidos e permanentes. A ligação de hidrogênio é um tipo de ligação secundária encontrada entre algumas moléculas

que tem hidrogênio como um dos seus constituintes. Por serem de natureza eletrostática as forças de van der Waals têm **caráter não direcional**.

3.2.2 Estrutura cristalina

Muitos materiais cristalizam em um arranjo regular de seus átomos ou moléculas em três dimensões, em um padrão que se repete periodicamente no espaço e com um ordenamento de longo alcance. Tais materiais são ditos cristalinos e sua estrutura é determinada pelo caráter da ligação e o requisito de que a energia do sistema seja minimizada. Cristais podem ser formados em metais, cerâmicas e mesmo em polímeros.

Por outro lado, nem todos os sólidos são cristalinos. Alguns, como os vidros e as resinas termorrígidas, são totalmente amorfos. Outros, como muitos termoplásticos, apresentam regiões cristalinas em uma matriz amorfa. Do ponto de vista estrutural não existem diferenças significativas entre um sólido amorfo e um líquido. As estruturas amorfas ou não cristalinas são formadas por arranjos atômicos aleatórios e sem simetria, sem ordenamento de longo alcance.

A sílica (SiO_2) é um exemplo de material que, em condições especiais, pode sofrer cristalização e formar quartzo; porém, se o resfriamento da sílica a partir da fase líquida ocorrer em condições normais, a estrutura resultante é amorfa. Na Fig.3.1 é mostrada as duas estruturas observadas na sílica: estrutura cristalina com ordenamento de longo alcance e a estrutura amorfa que tem ordenamento de curto alcance.

Os materiais cristalinos exibem anisotropia de várias propriedades, tais como: módulo de elasticidade, constantes ópticas (índice de refração, coeficiente de absorção etc.), condutividade elétrica, condutividade térmica e dilatação térmica, que dependem da orientação cristalina. As substâncias amorfas são geralmente isotrópicas.

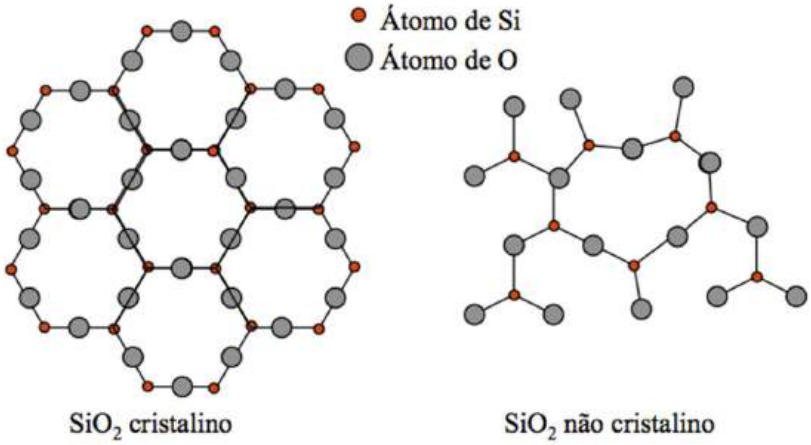


Fig.3.1- Estrutura cristalina e amorfa da sílica. Adaptada da Ref. 3.1.

a) Sistemas cristalinos. Direções e planos cristalográficos

Nos sólidos cristalinos, o ordenamento de longo alcance requer que os átomos estejam arranjados em um padrão tridimensional. Essa estrutura é denominada de **rede cristalina ou retículo cristalino**. O arranjo periódico de pontos definido pelo retículo cristalino não caracteriza a estrutura cristalina; é necessário associar a cada ponto do retículo uma base, que é constituída de um ou mais átomos. Assim: **estrutura cristalina = retículo + base**. A estrutura cristalina pode ser determinada por difração de raios-X.

Para descrever as estruturas cristalinas é conveniente utilizar o conceito de **célula unitária,** que é a unidade estrutural básica da estrutura cristalina. A estrutura cristalina é caracterizada pela célula unitária e posições dos átomos dentro dela. A geometria da célula é caracterizada usando o sistema de coordenadas xyz, em que cada um dos eixos (x, y, z) coincide com uma das três arestas do paralelepípedo (Fig.3.2). A geometria da célula unitária é completamente definida pelos 6 parâmetros do retículo: comprimentos das arestas (**a**, **b**, **c**) e pelos ângulos interaxiais (α, β, γ). Os parâmetros cristalinos **a**, **b** e **c** normalmente são medidos em angstrom (Å) ($1Å=1x10^{-10}m$).

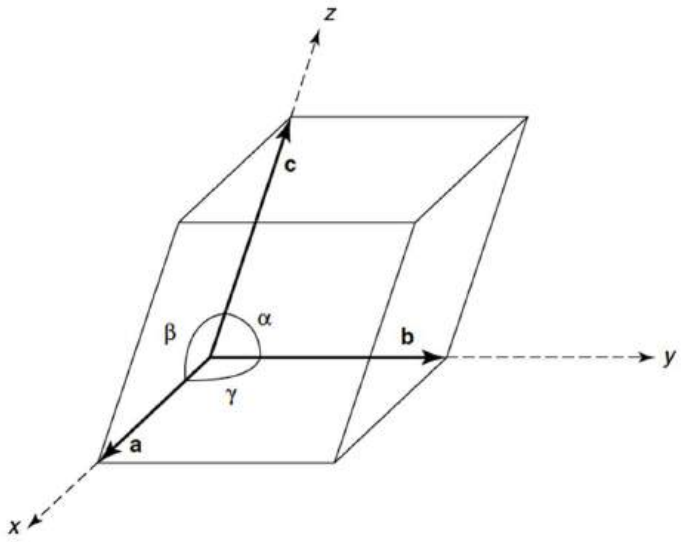


Fig.3.2- Parâmetros que descrevem a célula unitária. Ref. 3.2.

Existem 7 diferentes possíveis combinações de **a**, **b**, **c**, α, β e γ, cada uma representando um **sistema cristalino**. Os 7 sistemas cristalinos englobam 14 retículos ou células unitárias, denominados de **retículos de Bravais**, aos quais as bases, átomos ou grupos de átomos, estão associados (Fig.3.3).

Para descrever direções e planos nos retículos cristalinos usa-se a notação conhecida como **índices de Miller**. A posição de cada ponto dentro da célula unitária é especificada em

termos de suas coordenadas, como múltiplos fracionários dos comprimentos das arestas da célula (em termos de **a**, **b** e **c**). Considere o ponto P situado dentro de célula unitária da Fig.3.4. Indica-se a posição do ponto P em termos das coordenadas generalizadas **q, r, s** (são valores ≤ 1), onde **q** é uma fração do comprimento **a** ao longo do eixo **x**, **r** é uma fração do comprimento **b** ao longo do eixo **y** e **s** é uma fração do comprimento **c** ao longo do eixo **z**. Como exemplo, as coordenadas do ponto Q (Fig.3.4) são: ½, ½, 1.

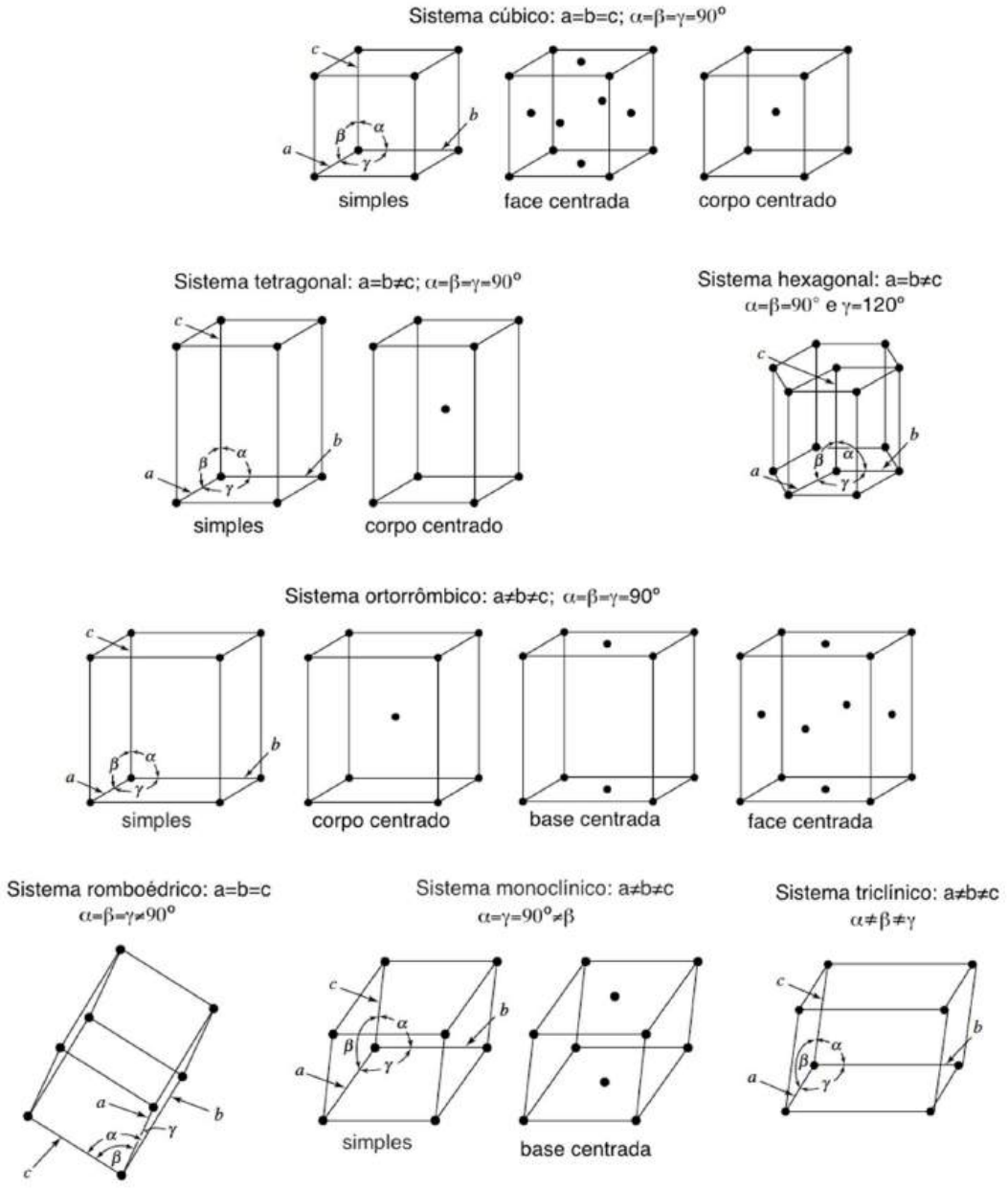


Fig.3.3- Sistemas cristalinos: 14 retículos de Bravais. Adaptada da Ref. 3.2.

A **direção cristalográfica** é definida como uma linha entre dois pontos ou um vetor. Para determinar os índices de Miller de uma direção (três índices direcionais), devem-se adotar os

seguintes passos: 1- determina-se as coordenadas de dois pontos que estão na direção de interesse (x_1, y_1, z_1 e x_2, y_2, z_2); 2- subtrai-se as coordenadas de um ponto em relação ao outro ($x'=x_2-x_1$, $y'=y_2-y_1$ e $z'= z_2-z_1$); 3- esses três números são multiplicados ou divididos por um fator comum para reduzi-los aos menores números inteiros h, k, ℓ; 4- os índices de Miller da direção são escritos entre colchetes [hkℓ]; 5- se um dos índices é negativo, coloca-se uma barra sobre o número inteiro (por exemplo, se h<0: $[\bar{h}\ k\ l]$. Na Fig.3.5 são mostradas algumas direções em uma célula unitária cúbica e seus respectivos índices de Miller.

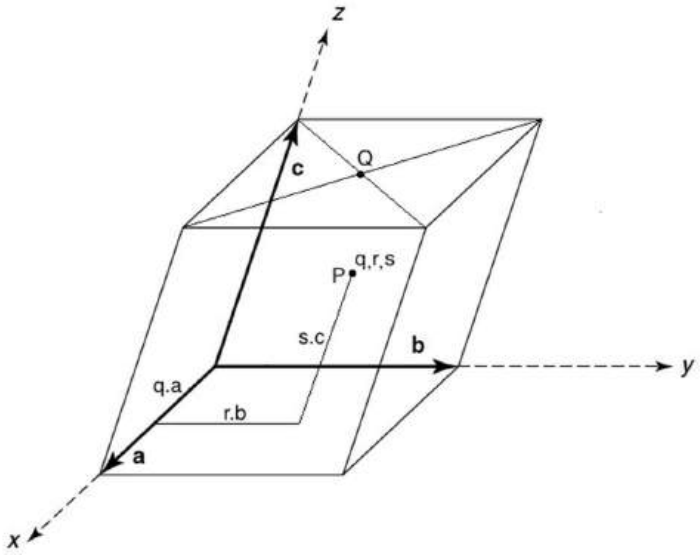


Fig.3.4- Coordenadas de pontos dentro da célula unitária. Adaptada da Ref. 3.2.

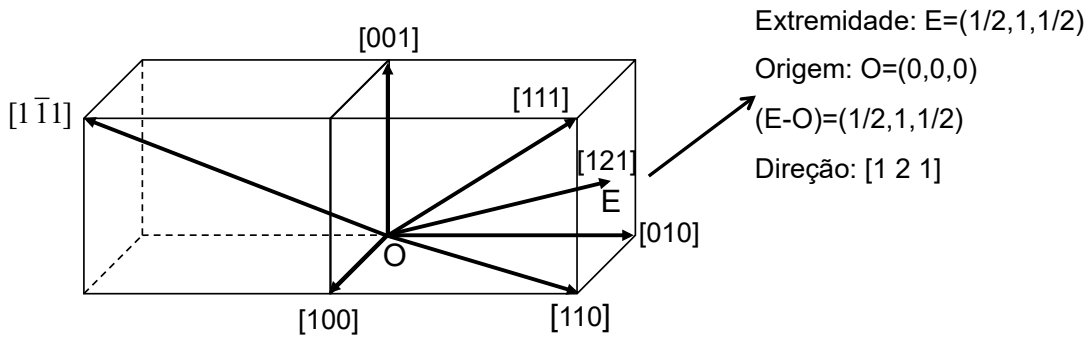


Fig.3.5- Índices de Miller de algumas direções em um retículo cúbico.

Os **planos cristalográficos** são designados por índices de Miller, cujos valores são determinados seguindo o procedimento: 1- identifique os interceptos do plano com os eixos **x**, **y** e **z**; se o plano é paralelo a um dos eixos, o intercepto é tomado como ∞; se o plano passa pela origem, considere um plano equivalente em uma célula unitária adjacente; 2- determine os recíprocos dos interceptos; 3- multiplique os recíprocos pelo menor inteiro necessário para

converte-los em um conjunto de inteiros h, k, ℓ; 4- cite os índices de Miller do plano entre parênteses (hkℓ) e use barra sobre o valor do índice negativo. Na Fig.3.6 são mostrados alguns planos cristalográficos em uma célula cúbica e os seus respectivos índices de Miller.

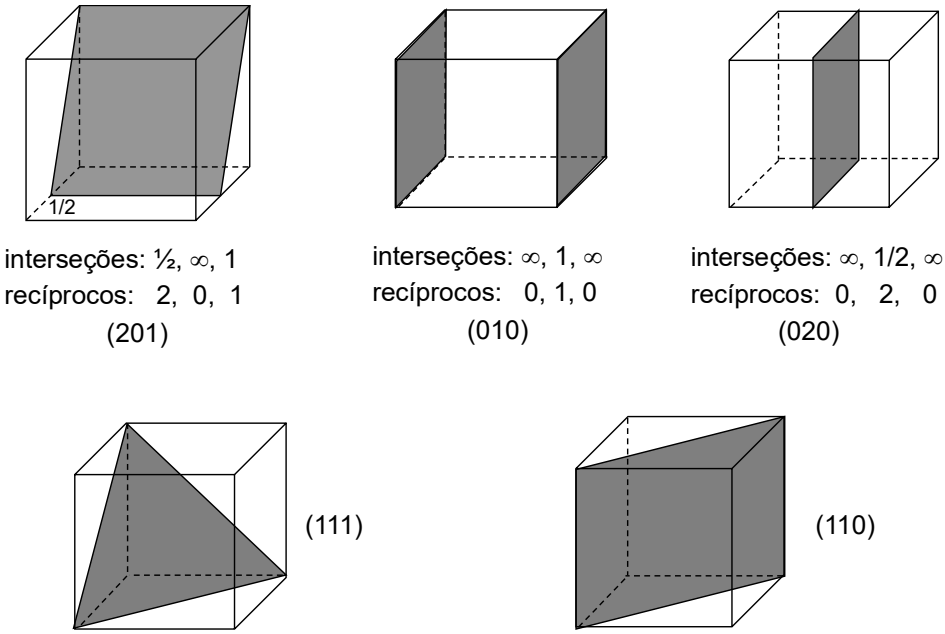


Fig.3.6- Alguns planos na rede cristalina cúbica.

Um problema surge para cristais com **simetria hexagonal**, em que algumas direções cristalográficas equivalentes não têm o mesmo conjunto de índices de Miller. Essa redundância é resolvida usando um sistema de coordenadas de quatro eixos ou de Miller-Bravais, como mostrado na Fig.3.7. Os três eixos $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ e $\mathbf{a}_3$ se encontram no plano basal e estão a ângulos de 120º um com o outro. O quarto eixo, **c**, é perpendicular ao plano basal. Os índices de Miller-Bravais são denominados de h, k, i, ℓ, onde i=-(h+k).

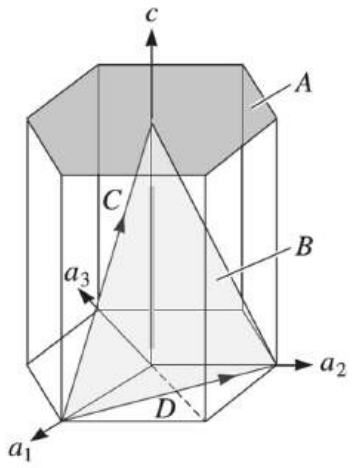


Fig.3.7- Sistema de coordenadas com 4 eixos para célula hexagonal. Ref. 3.3.

O procedimento para encontrar os índices de Miller-Bravais de planos é exatamente o mesmo já descrito, mas quatro interceptos são requeridos para formar (h k i ℓ).

As direções na célula hexagonal podem ser designadas com um sistema de três ou quatro eixos. Com o sistema de três eixos, o procedimento é o mesmo já descrito para os índices de Miller convencionais. Para o sistema de quatro eixos, o procedimento é mais complicado e pode-se converter os índices h', k', ℓ' do sistema de três eixos (a_1, a_2 e c), para os índices h, k, i, ℓ do sistema de quatro eixos (a_1, a_2, a_3 e c), usando as relações:

$$h=\frac{1}{3}\left(2h'-k'\right) \quad k=\frac{1}{3}\left(2k'-h'\right) \quad i=-\frac{1}{3}\left(h'+k'\right)=-(h+k) \quad \ell=\ell' \tag{3.1}$$

Exemplo 3.1

a) Determinar os índices de Miller-Bravais das direções C, D, a_1, a_2 e a_3 indicadas na Fig.3.7.

Direção C - No sistema de 3 eixos, as coordenadas da extremidade e origem da direção C são, respectivamente: 0,0,1 e 1,0,0. A direção C é: [h'k'ℓ']=[$\bar{1}$01]. Convertendo para o sistema de 4 eixos: h=-2/3, k=1/3, i=1/3 e ℓ=1. Reduzindo para os menores inteiros tem-se os índices de Miller-Bravais da direção C: [$\bar{2}\bar{1}$13].

Direção D - No sistema de 3 eixos: [h'k'ℓ']=[$\bar{1}$10]. Convertendo para o sistema de 4 eixos: h=-1, k=1, i=0 e ℓ=0. Os índices da direção D são: [$\bar{1}$100].

Direção a_1 - No sistema de 3 eixos: [h'k'ℓ']=[100]. Convertendo para o sistema de 4 eixos: h=2/3, k=-1/3, i=-1/3 e ℓ=0. Reduzindo para os menores inteiros, tem-se os índices da direção a_1: [2$\bar{1}\bar{1}$0].

Direção a_2 - No sistema de 3 eixos: [h'k'ℓ']=[010]. Convertendo para o sistema de 4 eixos: h=-1/3, k=2/3, i=-1/3 e ℓ=0. Reduzindo para os menores inteiros, tem-se os índices da direção a_2: [$\bar{1}$2$\bar{1}$0].

Direção a_3 - No sistema de 3 eixos (a_1, a_2 e c) as coordenadas e extremidades da direção a_3 são, respectivamente: -1,-1,0 e 0,0,0; os índices são: [h'k'ℓ']=[$\bar{1}\bar{1}$0]. Convertendo para o sistema de 4 eixos: h=-1/3, k=-1/3, i=2/3 e ℓ=0. Reduzindo para os menores inteiros, tem-se os índices da direção a_3: [$\bar{1}\bar{1}$20].

b) Determinar os índices de Miller-Bravais dos planos A e B indicados na Fig.3.7.

Plano A - Os interceptos com os quatro eixos são: $a_1=a_2=a_3=\infty$ e c=1; os inversos: 0, 0, 0, 1. Os índices são: (0001).

Plano B - Os interceptos são: $a_1=a_2=1$, $a_3=-1/2$ e $c=1$; os inversos: 1, 1, -2, 1. Os índices são: $(11\bar{2}1)$.

b) Cristais metálicos

Para facilitar a visualização, os átomos metálicos podem ser representados com esferas rígidas. Como a ligação metálica é não direcional, não há restrições quanto ao número e posições de vizinhos mais próximos que um átomo pode ter. Como resultado, a estrutura cristalina dos metais tem um **número de coordenação alto** (número de átomos vizinhos mais próximos de um átomo) e **alto empacotamento atômico** (empilhamento compacto).

A grande maioria dos metais se cristaliza com estrutura cristalina simples:

- ✓ **CCC** – cúbica de corpo centrado: Ba, Cr, Cs, Fe-α, Fe-δ, K, Li, Mo, Na, Nb, Ta, Ti-β, V, W, Zr-β);
- ✓ **CFC** - cúbica de face centrada: Ag, Al, Au, Ca, Co-β, Cu, Fe-γ, Ni, Pb, Pt;
- ✓ **HC**- hexagonal compacta: Be, Cd, Co-α, Hf-α, Mg, Os, Re, Ru, Ti-α, Y, Zn, Zr-α.

A estrutura **cúbica de corpo centrado** (CCC) apresenta átomos nos vértices do cubo e um átomo no centro do cubo (Fig.3.8). Os átomos nos vértices tocam o átomo central, mas os átomos nos vértices não se tocam. O número de átomos dentro da célula é igual a dois (8x1/8+1=2). O número de coordenação é igual a 8. Os átomos se tocam na direção da diagonal do cubo, o que permite correlacionar a parâmetro do retículo com o raio do átomo:

$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}} \tag{3.2}$$

onde **a** é o parâmetro do retículo (aresta do cubo) e **r** é o raio do átomo.

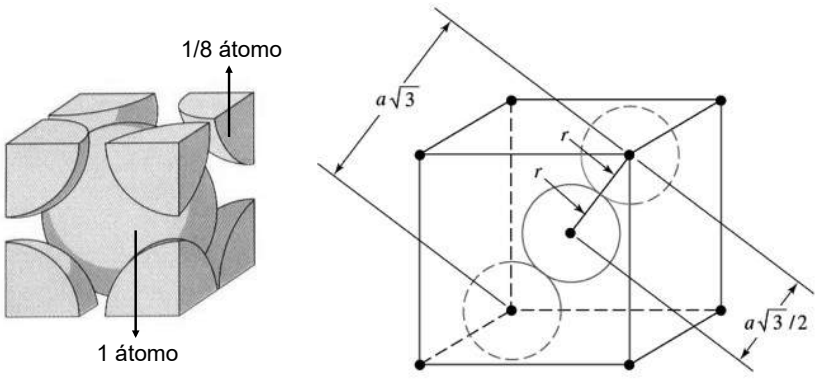


Fig.3.8- Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). Adaptada da Ref. 3.2.

A estrutura **cúbica de face centrada** (CFC) tem átomos nos vértices do cubo e nos centros das faces (Fig.3.9). Cada átomo no vértice toca átomos nos centros de três faces

adjacentes, mas átomos nos vértices não se tocam. O número de átomos dentro de uma célula unitária é igual a 4 (8x1/8+6x1/2=4) e o número de coordenação é igual a 12. A estrutura cúbica de face centrada é mais compacta que a cúbica de corpo centrado. O parâmetro do retículo cúbico (**a**) pode ser avaliado pelo raio do átomo (**r**):

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}} \tag{3.3}$$

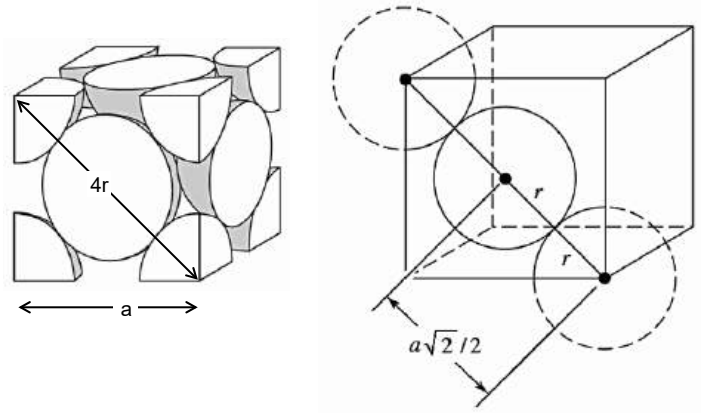


Fig.3.9- Estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). Adaptada da Ref. 3.2.

A estrutura **hexagonal compacta** (HC) apresenta um fator de empacotamento igual a à estrutura CFC e é mais fácil visualizá-la considerando três células unitárias formando uma célula grande, cujas bases são hexagonais e as seis faces laterais são retangulares. Na estrutura hexagonal compacta, mostrada na Fig.3.10, observa-se que existem seis átomos nos vértices de cada plano basal (cada átomo dividido por seis células), um átomo no centro de cada plano basal (cada átomo dividido por duas células) e três átomos no plano médio, totalizando seis átomos dentro da célula hexagonal compacta. Desde que cada grande célula contém três células unitárias, cada célula unitária contém dois átomos. O número de coordenação da célula hexagonal compacta é igual a 12. Os parâmetros do retículo hexagonal compacto, **a** e **c**, podem ser avaliados pelo raio do átomo (r):

$$a = 2r \quad \text{e} \quad c = 1,633a \tag{3.4}$$

Exemplo 3.2

Estimar a densidade do Al de estrutura cristalina CFC (4 átomos por célula), massa atômica igual a M=26,98g/mol e raio atômico igual a r=1,43x10^{-10}m. Dado: número de Avogadro N_o=6,022x10^{23}mol^{-1}.

A densidade (ρ) é definida pela razão entre a massa (m) e volume (V) do material. Desde que a célula unitária descreve completamente a estrutura cristalina, pode-se calcular a

densidade teórica do Al baseada na massa (m_{cl}) e volume (V_{cl}) da célula unitária: $m=(m_{cl})x(n_{cl})$ e $V=(V_{cl})x(n_{cl})$, onde n_{cl} é o número de células.

$$m_{cl} = \left(n^o \text{ átomos na célula}\right) x(\text{massa do átomo}) = 4x\frac{M}{N_o} = 4x\frac{26,98x10^{-3}}{6,022x10^{23}} = 1,79x10^{-25}\,kg$$

Usando a equação (3.3) pode-se calcular o volume da célula unitária:

$$V_{cl} = a^3 = \left(4r/\sqrt{2}\right)^3 = \left(4x1,43x10^{-10}/\sqrt{2}\right)^3 = 6,62x10^{-29}m^3$$

A densidade do Al, suposto ***isento de defeitos estruturais****, vale:*

$$\rho = m/V = m_{cl}/V_{cl} = 2,70x10^3\,kg/m^3$$

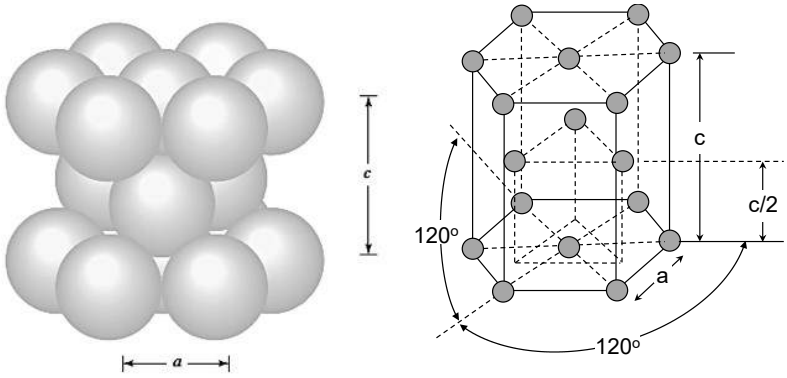


Fig.3.10- Estrutura cristalina hexagonal compacta (HC). Adaptada da Ref. 3.2.

Exemplo 3.3

Define-se a densidade atômica planar (ρ_p) como sendo a fração da área de um plano ocupada por átomos em uma célula unitária. Somente átomos centrados no plano dentro de uma célula são considerados. Determine a densidade planar do plano (111) no cristal CFC.

Como mostrado na Fig.3.11, a porção do plano (111) dentro da célula unitária é um triângulo equilátero. O lado do triângulo mede $a\sqrt{2} = 4r$ *e sua área é igual a* $A_{111} = a^2\sqrt{3}/2$*. O número de átomos no plano é igual 2, pois tem-se 3 átomos nos vértices do triângulo e cada vértice contribui com uma fração da área igual a 1/6 (3x1/6=1/2), e 3 átomos ao longo dos lados do plano triangular e cada átomo contribui com uma fração da área de 1/2 (3x1/2=3/2). A área de cada átomo é* $A_{1at} = \pi r^2 = \pi a^2/8$ *e a área ocupada pelos átomos é* $A_{at} = 2xA_{1at} = \pi a^2/4$*. A densidade atômica do plano (111) da célula CFC vale:*

$$\rho_p(111,CFC) = \frac{A_{at}}{A_{111}} = 0,906$$

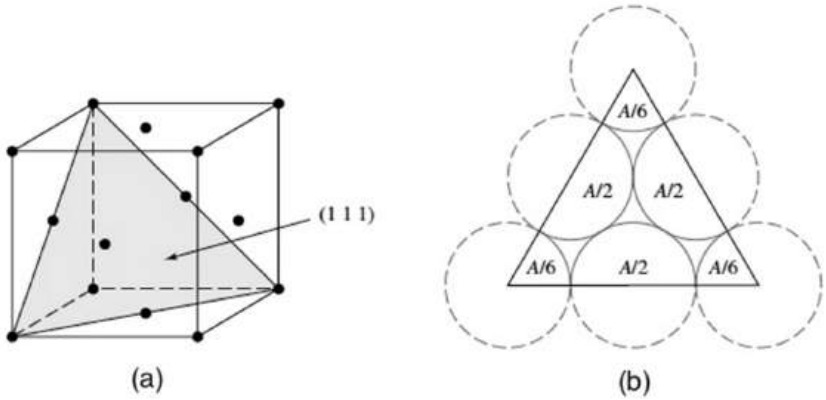


Fig.3.11- a) Porção do plano (111) contido dentro da célula unitária CFC; b) o mesmo plano esquematizado em duas dimensões.

Exemplo 3.4

Define-se o fator de empacotamento atômico, FEA, como sendo o volume dos átomos em uma célula unitária dividido pelo volume da célula. Na ***célula CCC*** *o número de átomos dentro da célula é igual a 2 e volume dos átomos é* $V_{at} = 2x4\pi r^3/3 = 8\pi r^3/3$. *O volume da célula é igual a* $V_{cl} = a^3$. *Usando a equação (3.2), o valor de FEA para a estrutura CCC é:*

$$FEA(ccc) = \frac{V_{at}}{V_{cl}} = \frac{8\pi r^3}{3a^3} = \frac{8\pi}{3a^3}\left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3 = 0,68$$

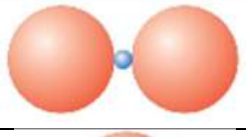
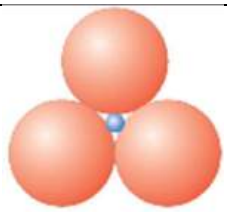
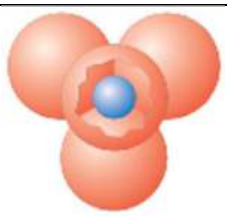
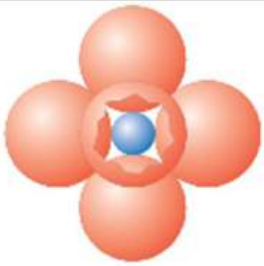
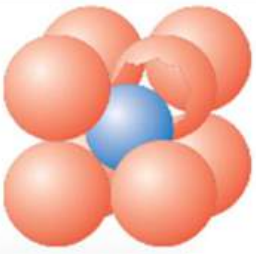
As estruturas CFC e HC são mais compactas, com FEA(CFC)=FEA(HC)=0,74.

c) Cristais iônicos

Na maioria dos materiais cerâmicos, a ligação química predominante é a iônica e as estruturas desses materiais são constituídas de íons. Portanto, nos materiais cerâmicos iônicos, além do tamanho relativo dos cátions, que são geralmente metais, e dos ânions, que são elementos não metálicos (os cátions são normalmente menores que os ânions), deve-se haver neutralidade elétrica. Estruturas cerâmicas estáveis são formadas quando os ânions que envolvem os cátions estão em contato entre si e o número de coordenação, que neste caso é o número de ânions envolvendo um cátion, depende da relação entre o raio iônico do cátion ($\mathbf{r_c}$) e o raio iônico do ânion ($\mathbf{r_a}$). A Tabela 3.1 relaciona o número de coordenação com a relação entre os raios do cátion e do ânion, r_c/r_a.

Exemplo de um cristal iônico que cristaliza com estrutura cúbica simples é o CsCl (r_{Cs}/r_{Cl}=0,94, NC=8 – número de ânions que envolvem o cátion), cuja estrutura cristalina é mostrada na Fig.3.12. NaCl (r_{Na}/r_{Cl}=0,56, NC=6), MgO, FeO, LiF, MnS, TiN, TiC e NbC são exemplos de cristais iônicos com estrutura cúbica de face centrada (Fig.3.13).

Tabela 3.1- Relação entre r_c/r_a e o número de coordenação em cristais iônicos (Ref. 3.1).

Número de coordenação (NC)	r_c/r_a	Geometria
2	<0,155	
3	0,155 a 0,225	
4	0,255 a 0,414	
6	0,414 a 0,732	
8	0,732 a 1,0	

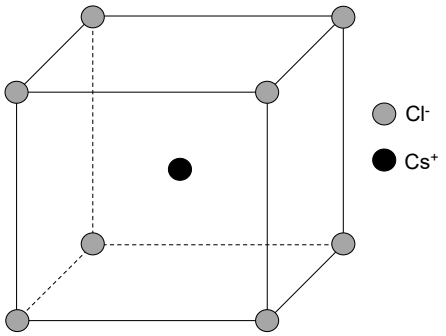


Fig.3.12- Estrutura cúbica simples do cristal iônico CsCl. Adaptada da Ref. 3.1.

Alguns materiais cerâmicos apresentam mais de um tipo de ânion e um exemplo típico é a estrutura cristalina da perovskita ($BaTiO_3$, $SrZrO_3$ e $SrSnO_3$) mostrada na Fig.3.14.

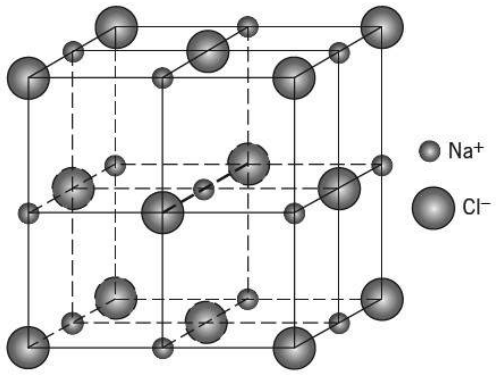


Fig.3.13- Estrutura cúbica de face centrada do cristal iônico NaCl. Adaptada da Ref. 3.1.

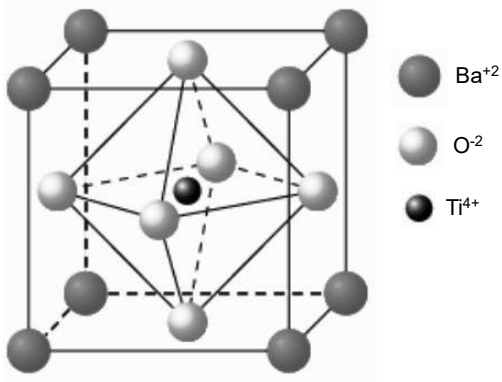


Fig.3.14- Estrutura perovskita do $BaTiO_3$ (titanato de bário). Adaptada da Ref. 3.1.

Exemplo 3.5

É possível determinar a densidade teórica de material cerâmico cristalino a partir de dados da célula unitária, de maneira similar à descrita para os metais. A densidade, ρ, é dada por:

$$\rho = \frac{n'\left(\sum M_C + \sum M_A\right)}{V_d N_o}$$

onde:

- ✓ *n' é o número de unidades da fórmula dentro da célula unitária (por exemplo, a estrutura cristalina do NaCl é definida como dois retículos CFC interpenetrantes, um composto de cátions e o outro de ânions, o que resulta em $n'=4$);*
- ✓ *$\sum M_C$ e $\sum M_A$ são as somas das massas atômicas de todos os cátions e ânions na unidade da fórmula, respectivamente (por exemplo, a unidade da fórmula $BaTiO_3$ consiste em 1 íon bário, 1 íon titânio e 3 íons oxigênio;*
- ✓ *V_{cl} é o volume da célula unitária;*
- ✓ *$N_o=6{,}022x10^{23}$unidades da fórmula/mol.*

d) Cristais covalentes

Muitos materiais cerâmicos apresentam um determinado caráter covalente nas suas ligações químicas. Para alguns, principalmente nitretos e carbonetos, esse caráter covalente é predominante. O exemplo mais conhecido de cristal covalente é o diamante, em que cada átomo de carbono está ligado a quatro outros átomos de carbono por ligações covalentes, como mostrado na Fig.3.15.

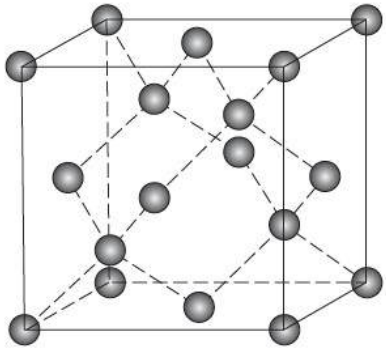


Fig.3.15- Célula unitária da estrutura cúbica do diamante. Adaptada da Ref. 3.1.

Outros exemplos típicos de cristais cerâmicos predominantemente covalentes são o carboneto de silício β (β-SiC), ZnS e ZnTe. Na estrutura cúbica de face centrada do β-SiC, cada átomo de silício tem quatro átomos de carbono como vizinhos e cada átomo de carbono tem também quatro átomos de silício como vizinhos (Fig.3.16).

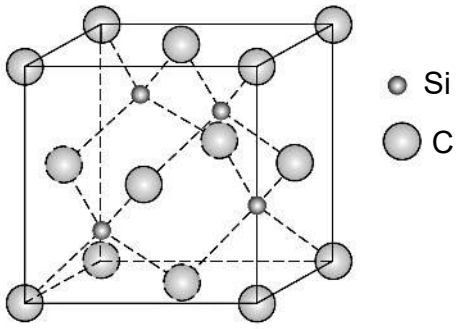


Fig.3.16- Célula unitária da estrutura cúbica de face centrada do β-SiC. Adaptada da Ref. 3.4.

Nos polímeros termoplásticos parcialmente cristalinos, as regiões cristalinas são formadas por ligações covalentes. No polietileno, a célula unitária ortorrômbica na região cristalina tem dimensões: 0,255nm - 0,494nm - 0,741nm.

e) Monocristais e policristais

Os **monocristais** idealmente têm um alto grão de ordem, ou seja, uma periodicidade

geométrica regular através de todo o volume do material. Alguns monocristais têm aplicações tecnológicas importantes, tais como: quartzo (SiO_2), perovskita, Ge, Si e monocristais de ligas de Ni.

Em condições normais de resfriamento os metais formam estruturas **policristalinas**. O policristal é constituído de um agregado de pequenos cristais, também chamados de grãos, que variam em tamanho e cada um deles têm uma diferente orientação espacial. Os grãos são separados por regiões desordenadas de espessura finita denominadas de contornos de grãos (Fig.3.17). Os grãos normalmente têm dimensões de 0,5 a 50μm, podendo ter até 1cm de diâmetro.

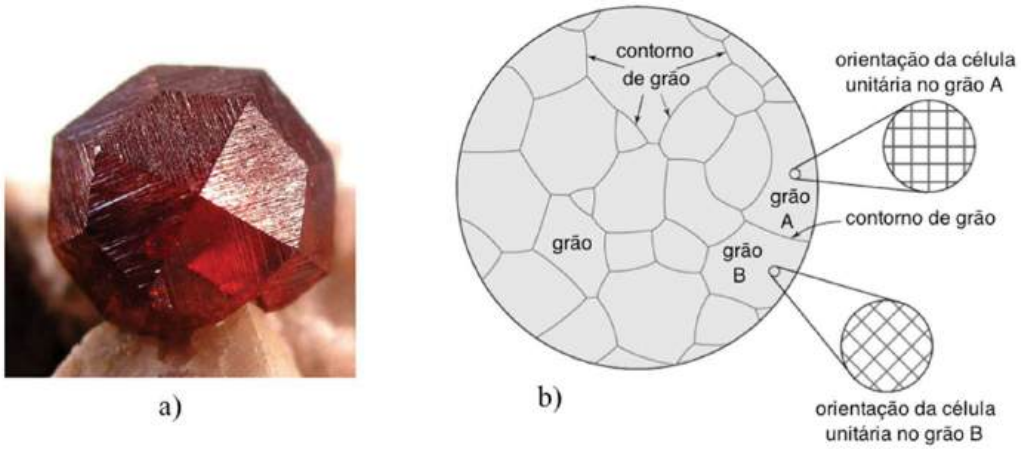


Fig.3.17- a) Monocristal de granada; Ref. 3.1. b) ilustração de uma amostra policristalina; observa-se as diferentes orientações espaciais de duas células unitárias mostradas em duas regiões ampliadas. Adaptada da Ref. 3.2.

f) Sólidos não cristalinos ou amorfos

A maior ocorrência na natureza corresponde aos materiais cristalinos, nos quais os átomos se arranjam de maneira regular e periódica em posições de mínima energia a partir do material fundido, sendo necessário que o processo de solidificação disponha de tempo suficiente para que ocorra o ordenamento atômico.

Alguns materiais sólidos não têm seus átomos arranjados em um retículo que se repete periodicamente no espaço, ou seja, a estrutura não apresenta periodicidade de longo alcance. Tais sólidos são não cristalinos ou amorfos e não apresentam contornos de grãos. Exemplos de materiais não cristalinos incluem plásticos termofixos, polímeros transparentes, borracha vidros de óxidos e vidros metálicos.

Do ponto de vista estrutural não existem diferenças significativas entre um sólido amorfo e um líquido. Esse comportamento sugere que a passagem do estado líquido para o estado sólido amorfo não apresenta descontinuidade. Em contraposição a esse comportamento,

durante a cristalização ocorrem profundas modificações na distribuição e organização dos átomos. Assim, pode-se evitar a cristalização de alguns materiais por meio de um resfriamento rápido a partir do líquido, obtendo um sólido amorfo.

Os materiais amorfos não se solidificam de maneira similar aos materiais cristalinos. Alguns materiais amorfos, como o vidro e polímeros, ao resfriar tornam-se mais viscosos à medida que a temperatura diminui; não existe uma temperatura definida na qual o líquido transforma-se em um material amorfo, como ocorre nos materiais cristalinos. A distinção entre materiais cristalinos e amorfos pode ser feita avaliando a variação do volume específico (volume por unidade de massa ou recíproco da densidade) desses materiais com a temperatura (Fig.3.18). Para materiais cristalinos existe uma descontinuidade na diminuição no volume à temperatura de fusão (T_F). Para materiais amorfos o volume diminui continuamente com a diminuição da temperatura; uma leve diminuição na inclinação da curva permite estimar temperatura de transição vítrea (T_g); abaixo dessa temperatura o material é considerado vítreo.

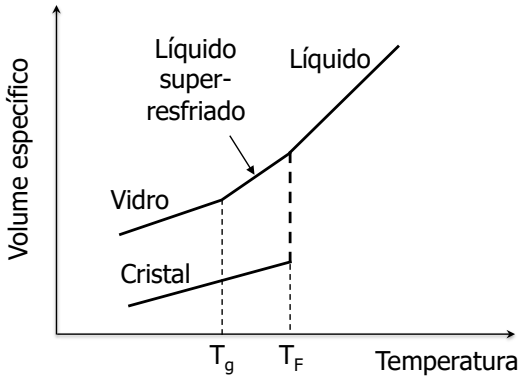


Fig.3.18- Comparação do volume específico em função da temperatura de um cristal e um vidro. O material cristalino se solidifica na temperatura de fusão, T_F, e o estado amorfo é caracterizado pela temperatura de transição vítrea, T_g. Adaptada da Ref. 3.2.

3.2.3 Estrutura de defeitos

Os materiais sólidos cristalinos apresentam defeitos ou imperfeições que frequentemente influenciam as suas propriedades físicas, químicas, mecânicas e eletrônicas. Os defeitos podem envolver uma irregularidade ou descontinuidade na posição dos átomos e no tipo de átomos. O tipo e o número de defeitos dependem do material, do meio ambiente e das circunstâncias sob as quais o cristal é processado.

Os defeitos podem ser classificados de acordo com a sua dimensão: - defeitos pontuais (estão associados com posições atômicas); - defeitos lineares ou discordâncias (têm uma dimensão); - defeitos superficiais ou interfaciais (têm duas dimensões); - defeitos volumétricos (têm três dimensões).

a) Defeitos pontuais

Os defeitos pontuais são descritos termodinamicamente e têm um papel importante no comportamento dos sólidos que envolve processos difusionais, como as transformações de fases, sinterização, oxidação etc. Eles podem ser intrínsecos ou extrínsecos.

Os **defeitos pontuais intrínsecos**, que envolvem apenas as espécies químicas constituintes do material, são as **lacunas** (falta de átomos nos sítios normais do reticulado), **autointersticiais** (átomos do cristal posicionados em sítios intersticiais que em circunstâncias normais estariam vazios), defeitos **Frenkel** (presentes em materiais iônicos: o defeito é um par formado por uma lacuna catiônica associada a um cátion intersticial ou um par formado por uma lacuna aniônica associada a um ânion intersticial) e defeitos **Schottky** (presentes em materiais iônicos: o defeito é um par formado por uma lacuna aniônica associada a uma lacuna catiônica) (Fig.3.19)

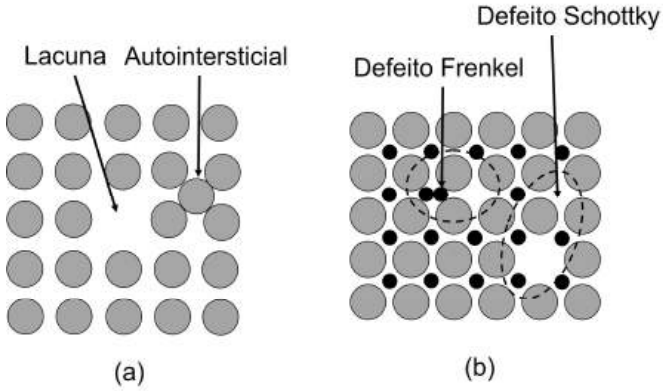


Fig.3.19- Exemplos ilustrativos de defeitos pontuais intrínsecos: a) lacuna e autointersticial; b) Frenkel e Schottky.

Os **defeitos pontuais extrínsecos envolvem** espécies químicas diferentes dos constituintes do material, denominadas de impurezas quando indesejáveis. Em soluções sólidas, os átomos de soluto podem ser **intersticiais** (os átomos ocupam os sítios intersticiais) ou **substitucionais** (os átomos de soluto ocupam os sítios normais do reticulado) (Fig.3.20).

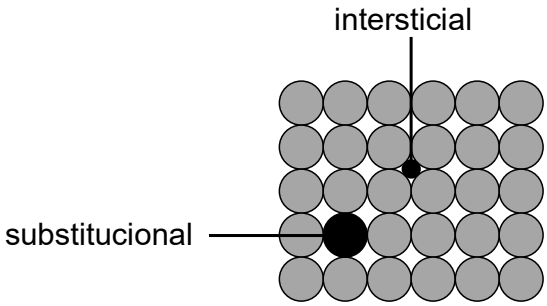


Fig.3.20- Exemplos ilustrativos de defeitos pontuais extrínsecos: átomo intersticial e átomo substitucional.

a.1) Metais elementares

Nos **metais elementares a fração molar de lacunas** no equilíbrio (x_V, v = *vacancy* ou lacuna) é uma função da temperatura e seu valor pode ser estimado pela relação:

$$x_V = \exp\left(\frac{\Delta S_V}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_V}{RT}\right) \tag{3.5}$$

onde ΔH_V é a entalpia molar de formação de uma lacuna e ΔS_V é a entropia molar de formação de uma lacuna. De forma análoga pode-se estimar a **fração molar de autointersticiais**:

$$x_i = \frac{n_i}{N_i} = \exp\left(\frac{\Delta S_i}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right) \tag{3.6}$$

onde x_i, n_i, N_i, ΔS_i e ΔH_i são a fração molar de autointersticiais, o número de defeitos autointersticiais, o número de sítios intersticiais, a entropia molar de formação de um autointersticial e a entalpia molar de formação de um autointersticial, respectivamente.

Muitas vezes é energeticamente favorável o agrupamento de lacunas formando **dilacunas** (Fig.3.21) de acordo com a equação:

$$V + V = VV$$

onde V é a lacuna e VV é a dilacuna.

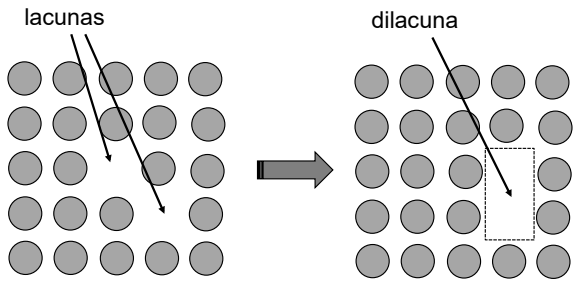


Fig.3.21- Formação de uma dilacuna.

As dilacunas são pares de lacunas adjacentes em sítios do reticulado cristalino. Esses defeitos têm maior mobilidade que as lacunas, mas sua fração molar é menor que a de lacunas.

A formação de uma dilacuna é um processo que pode ser visualizado como se ocorresse em duas etapas: - formação separada de duas lacunas no cristal perfeito envolvendo uma entalpia molar igual a $2\Delta H_V$ e uma entropia molar igual a $2\Delta S_V$; - formação de uma dilacuna da ligação entre as duas lacunas (entalpia molar de ligação ΔH_{lig} e entropia molar de ligação ΔS_{lig}). A fração de dilacunas no equilíbrio, x_{vv}, pode ser estimada pela equação:

$$x_{VV} \approx \frac{z}{2}(x_V)^2 \exp\left(\frac{\Delta S_{lig}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_{lig}}{RT}\right) \tag{3.7}$$

onde z é o número de coordenação e x_v é fração de lacunas. A fração molar total de lacunas e dilacunas é x_V+x_{VV}.

a.2) Compostos estequiométricos

Os **compostos estequiométricos** têm diferentes tipos de átomos ou íons presentes nas quantidades indicadas pelas suas fórmulas. Os compostos iônicos têm no mínimo dois elementos, sendo um eletropositivo (cátion) designado por **M** e outro eletronegativo (ânion) designado por **X**; uma lacuna é denominada por **V**. Para o composto iônico estequiométrico, a razão do número de sítios de cátions para os de ânions é constante e igual à razão estequiométrica de cátions e ânions; para o composto MX_2 a razão de sítios de cátions para os de ânions é igual a 1:2. Os sítios aniônicos são ocupados por átomos eletronegativos, geralmente não metálicos, como o S, O, N, C, Cl etc. Os sitos catiônicos são ocupados pelos átomos eletropositivos, normalmente os metais.

Defeitos mais complexos do que lacunas ou autointersticiais podem se formar em compostos iônicos estequiométricos. As lacunas podem ocorrer tanto no retículo do átomo eletropositivo quanto no retículo do átomo eletronegativo. Ambos os átomos, eletropositivo e eletronegativo, podem ter posições intersticiais no retículo. Os defeitos pontuais formados em um composto iônico no equilíbrio termodinâmico são os defeitos intrínsecos Schottky e Frenkel (Fig.3.19b).

Os defeitos pontuais podem carregar uma carga elétrica e a carga efetiva desses defeitos é a carga elétrica que o defeito tem com relação à carga presente ou esperada no mesmo sítio da estrutura no cristal perfeito. A carga elétrica efetiva do defeito (q_e) é igual à diferença entre a carga real do defeito (q_{rd}) menos a carga real no sítio ocupado (q_{rs}) no cristal perfeito:

$$q_e = q_{rd} - q_{rs} \tag{3.8}$$

As principais convenções estabelecidas para a nomenclatura da estrutura de defeitos pontuais em compostos iônicos foram propostas por Kröger e Vink:

- ✓ os símbolos M, X e V designam, respectivamente, o cátion, o ânion e a lacuna de um átomo na estrutura cristalina;
- ✓ os símbolos **subscritos** M, X e i designam o tipo de sítio considerado: cátion, ânion e intersticial, respectivamente;
- ✓ as cargas elétricas efetivas dos elementos no sítio são representadas pelos símbolos

sobrescritos:

- x indica uma carga elétrica efetiva neutra;
- • indica uma carga elétrica efetiva positiva (+1);
- ′ indica uma carga elétrica efetiva negativa (-1).

Na Fig.3.22 é ilustrada a notação de Kröger e Vink para o composto MgO. Se um íon de Mg^{2+} é removido do cristal perfeito de MgO, a lacuna resultante terá carga -2; se o íon de Mg^{2+} está um sítio intersticial, sua carga será +2.

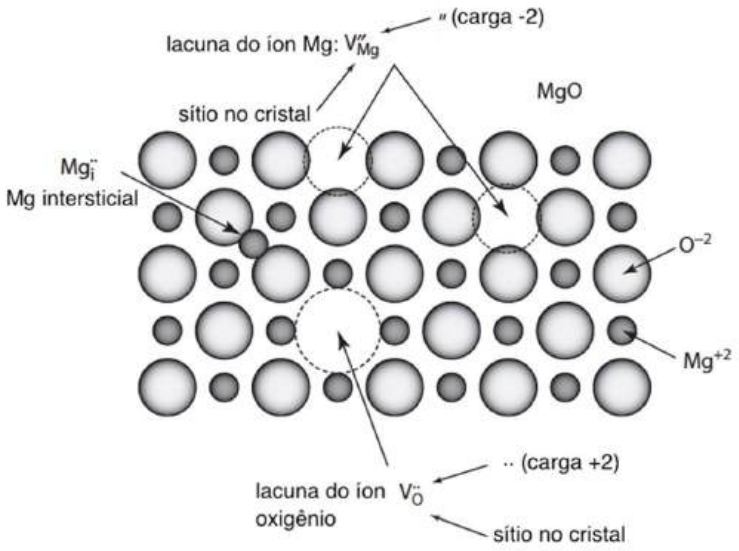


Fig.3.22- Desenho ilustrativo do cristal de MgO mostrando os defeitos lacunas e intersticiais. Adaptada da Ref. 3.5.

A equação química associada à formação de defeitos em um cristal segue as seguintes restrições ou regras:

1- **Conservação da estrutura**: a razão entre o número de sítios catiônicos e sítios aniônicos no composto cristalino é constante. Por exemplo, para o composto M_2X_3: se 3 sítios de X são criados em seu sub-retículo, 2 sítios de M no seu sub-retículo devem ser simultaneamente criados. Se o cristal contém lacunas, elas devem ser contadas como parte do número total de sítios, pois elas ocupam sítios que eram ocupados por átomos. Os átomos intersticiais não ocupam sítios normais e por isso não contam quando essa regra é aplicada.

2- **Conservação do número de átomos**: o número total de átomos de um lado da equação química deve ser igual ao número total de átomos do outro lado, pois os átomos não são criados e nem destruídos.

3- **Neutralidade do cristal**: o cristal deve sempre estar eletricamente neutro, o que significa que a carga elétrica total de um lado da equação química de defeitos deve ser igual a carga total do outro lado, ou seja, a soma das cargas de todos os defeitos deve ser igual a zero.

Os **defeitos Frenkel** são formados em um cristal iônico quando um íon, que normalmente é encontrado em um sítio do retículo, se encontra em uma posição intersticial na estrutura e a posição no retículo correspondente ao elemento é uma lacuna. Esse defeito é intrínseco, pois sua formação não resulta da interação do cristal com a sua vizinhança e pode ser formado no sub-retículo do cátion ou do ânion.

Para se avaliar a fração molar (razão do número de defeitos para o número de sítios do sub-retículo) de defeitos Frenkel em um cristal do composto M_aX_b, isolado de sua vizinhança (não há defeitos extrínsecos), seja z a valência de M e –(a/b)z a valência de X. A equação química dos defeitos Frenkel é:

$$M_M = V_M + M_i \quad \text{e} \quad X_X = V_X + X_i \tag{3.9}$$

As cargas de V_M é –z, de V_X é (a/b)z, de M_i é z e de X_i é -(a/b)z.

No sub-retículo do cátion, as frações molares das lacunas e intersticiais são x_{V_M} e x_{M_i}, respectivamente. Na condição de equilíbrio as frações molares desses defeitos são iguais:

$$x_{V_M} = x_{M_i} = x_{Fr,c} = C_1 \exp\left(\frac{\Delta S_{Fr,c}}{2R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_{Fr,c}}{2RT}\right) = C_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_{Fr,c}}{2RT}\right) \tag{3.10}$$

onde $x_{Fr,c}$ é a fração molar de defeitos Frenkel no sub-retículo do cátion, C_1 é uma constante e $\Delta S_{Fr,c}$, $\Delta H_{Fr,c}$ e $\Delta G_{Fr,c}$ são a entropia molar, entalpia molar e energia livre de Gibbs molar de formação do defeito Frenkel no sub-retículo do cátion, respectivamente. Para o sub-retículo do ânion (X) na condição de equilíbrio, as frações molares das lacunas e intersticiais, x_{V_X} e x_{X_i}, respectivamente, valem:

$$x_{V_X} = x_{X_i} = x_{Fr,a} = C_2 \exp\left(\frac{\Delta S_{Fr,a}}{2R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_{Fr,a}}{2RT}\right) = C_2 \exp\left(-\frac{\Delta G_{Fr,a}}{2RT}\right) \tag{3.11}$$

onde $x_{Fr,a}$ é a fração molar de defeitos Frenkel no sub-retículo do ânion, C_2 é uma constante e $\Delta S_{Fr,c}$, $\Delta H_{Fr,c}$ e $\Delta G_{Fr,c}$ são a entropia molar, entalpia molar e energia livre de Gibbs molar de formação do defeito Frenkel no sub-retículo do ânion, respectivamente.

O **defeito Schottky** consiste em uma lacuna catiônica (lacuna de M) e de uma lacuna aniônica (lacuna de X). Como no defeito Frenkel, essa imperfeição estrutural é intrínseca, desde que ela pode ser formada no cristal perfeito sem a adição ou subtração de átomos ou carga no cristal (neutralidade elétrica).

Em um cristal do composto M_aX_b, isolado de sua vizinhança, em que z é a valência de M e –(a/b)z a valência de X, a equação química dos defeitos Schottky é:

$$\phi = aV_M + bV_X \quad \Rightarrow \quad \phi = \text{"cristal perfeito"} \tag{3.12}$$

Em condições de equilíbrio, avaliando apenas os defeitos Schottky, $x_{V_X} = x_{V_M} = x_{Sc}$, e:

$$x_{V_X} = x_{V_M} = x_{Sc} = C_3 \exp\left(\frac{\Delta S_{Sc}}{R(a+b)}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_{Sc}}{RT(a+b)}\right) = C_3 \exp\left(-\frac{\Delta G_{Sc}}{RT(a+b)}\right) \qquad (3.13)$$

onde ΔS_{Sc}, ΔH_{Sc} e ΔG_{Sc} são a entropia molar, entalpia molar e energia livre de Gibbs molar de formação do defeito Schottky, respectivamente.

Para muitos óxidos é necessário considerar a **ionização intrínseca de defeitos**. Na notação de Kröger e Vink, elétrons livres e buracos (buracos eletrônicos) não ocupam sítios no retículo cristalino. O processo de formação de pares intrínsecos elétron-buraco é a excitação através do gap de energia entre a banda de condução e banda de valência, cuja equação é:

$$\phi = e' + \dot{h} \qquad (3.14)$$

A energia de formação do par elétron-buraco é a energia do gap do composto.

Quando elétrons e buracos estão ligados a um íon (aprisionados em um sítio do retículo) tem-se um defeito iônico. Por exemplo, para o óxido MgO as lacunas podem em princípio ter diferentes estados de valência ($V_O^{\bullet\bullet}$, $V_O^{\bullet}$, V_O^{x}), como podem também os cátions intersticiais ($Mg_i^{\bullet\bullet}$, $Mg_i^{\bullet}$). Em uma dada temperatura, o estado de valência pode predominar sobre os outros e mudanças no estado de valência podem ocorrer por reações de ionização, tais como:

$$V_O^{\bullet\bullet} + e' = V_O^{\bullet} \quad \text{ou} \quad Mg_i^{\bullet} + \dot{h} = Mg_i^{\bullet\bullet} \qquad (3.15)$$

Para ilustrar a descrição de **defeitos extrínsecos em cristais iônicos**, considere a incorporação de uma pequena quantidade de CaO ao cristal de ZrO_2 (matriz) para produzir a zircônia estabilizada com CaO. Os átomos de Ca ocupam os sítios de Zr ou eles ocupam os sítios intersticiais.

CaO é normalmente considerado um composto iônico, Ca^{2+} e O^{2-}, o que implica que íons são incorporados ao cristal matriz e não átomos neutros. Se Ca^{2+} ocupa sítios de Zr^{4+}, usando a equação (3.8) a carga elétrica efetiva do Ca será -2 (Ca''_{Zr}) e não existirá carga efetiva no oxigênio, pois todos os sítios normais de oxigênio contêm O^{2-} (O_O^{x}). Com relação à lacuna aniônica não há mudanças ($V_O^{\bullet\bullet}$). Formalmente escreve-se:

$$CaO \xrightarrow{(ZrO_2)} Ca''_{Zr} + O_O^{x} + V_O^{\bullet\bullet}$$

Se átomos de Ca não ocupam os sítios Zr, mas sim os sítios intersticiais do sub-retículo do Zr, eles não afetam o número de sítios catiônicos. Assim, os átomos de oxigênio devem manter a razão de sítios na matriz ZrO_2, de modo que uma lacuna de Zr deve ser criada para cada par de oxigênio adicionado. Quando os íons Ca^{2+} e O^{2-} são incorporados ao cristal de

ZrO_2, as cargas elétricas efetivas do Ca intersticial é +2, do oxigênio no sítio normal é zero e da lacuna de Zr é -4. Formalizando:

$$2CaO \xrightarrow{ZrO_2} = V_{Zr}'''' + 2O_O^x + 2Ca_i^{\bullet\bullet}$$

a.3) <u>Compostos não estequiométricos</u>

Os compostos não estequiométricos apresentam um excesso ou deficiência de algum elemento em relação à composição estequiométrica. Alguns compostos tornam-se instáveis sob pequenos desvios da composição estequiométrica, como é o caso do NaCl, e outros compostos podem exibir grandes desvios da composição estequiométrica ou mesmo serem instáveis na composição estequiométrica, como a wustita: FeO_x, $0,833<x<0,957$.

As regras ou restrições aplicadas aos compostos estequiométricos também se aplicam aos compostos não estequiométricos: conservação da estrutura, conservação do número de átomos e eletroneutralidade.

Os óxidos não estequiométricos são descritos pelo modelo de sub-retículo do cátion M (metal) e do ânion O (oxigênio) e os desvios da estequiometria podem ocorrer pela formação de defeitos, tais como: átomos em sítios intersticiais, lacunas etc. Geralmente um tipo de defeito será predominante e depende se há um excesso de metal ou um excesso de oxigênio.

A estrutura de defeitos de um cristal real engloba os defeitos intrínsecos (equivalentes a um rearranjo de átomos nos sítios no cristal) e os defeitos extrínsecos associados à interação do cristal com a vizinhança.

Em atmosferas oxidantes, o óxido M_aO_b pode dissolver mais átomos de oxigênio que o número dado pela razão estequiométrica (a/b). Se a composição do óxido desvia de sua razão estequiométrica e torna-se rico em oxigênio, a razão estequiométrica de sítios de M para O no sistema é menor que a/b. Mas a razão de sítios no retículo cristalino deve ser conservada e isso implica que o **excesso de oxigênio** deve ser acomodado por:

- colocando íons O^{2-} em sítios intersticiais (excesso de oxigênio): M_aO_{b+x};
- colocando íons O^{2-} nos sítios do sub-retículo do oxigênio e simultaneamente criando lacunas catiônicas (deficiência de metal): $M_{a-y}O_b$.

Se a razão de átomos do metal para o oxigênio no sistema é maior que a/b, o óxido apresenta um **excesso de metal** que pode ser acomodado por:

- colocando íons do metal em sítios intersticiais (excesso de metal): $M_{a+y}O_b$;
- colocando íons do metal em sítios normais do cátion e criando um número igual de lacunas aniônicas (deficiência de oxigênio): M_aO_{b-x}.

Para exemplificar a descrição termodinâmica de defeitos em óxidos não estequiométricos será analisado dois casos.

1º caso: óxido com deficiência de oxigênio, no qual as lacunas de oxigênio são defeitos predominantes. Nesse caso a lacuna aniônica é produzida pela transferência de oxigênio do sítio do retículo para a fase vapor (atmosfera). Para o óxido MO:

$$MO = MO_{1-x} + \frac{x}{2}O_2(g)$$

As lacunas são completamente ionizadas (carga dupla) e os defeitos eletrônicos estão localizados como defeitos de valência. A equação química que descreve esses defeitos é:

$$O_O^x + 2M_M^x = V_O^{\bullet\bullet} + 2M'_M + \tfrac{1}{2}O_2(g) \qquad (3.16)$$

A constante de equilíbrio da equação química (K_{VO}) é dada por:

$$K_{VO} = [V_O^{\bullet\bullet}]\left[M'_M\right]^2 \left(P_{O_2}\right)^{1/2} \qquad (3.17)$$

onde $[V_O^{\bullet\bullet}]$ e $\left[M'_M\right]$ são as concentrações em volume (número de defeitos por unidade de volume) de lacunas de oxigênio e do metal ionizado, respectivamente, e P_{O_2} é a pressão parcial de oxigênio. Da condição de neutralidade elétrica: $[M'_M] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$.

A equação (3.17) pode ser reescrita:

$$[M'_M] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] = \left(2K_{VO}\right)^{1/3}\left(P_{O_2}\right)^{-1/6} \quad \text{e} \quad K_{VO} \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_{VO}}{RT}\right) \qquad (3.18)$$

onde ΔG_{VO} é a energia livre de Gibbs molar de formação do defeito.

2º caso: óxido MO com deficiência de metal, no qual as lacunas de metal são defeitos predominantes. A lacuna catiônica é produzida pela transferência de oxigênio da fase vapor para o sítio do retículo. Considerando a completa ionização das lacunas, a compensação eletrônica leva a criação de lacunas catiônicas e buracos eletrônicos no óxido $M_{1-y}O$:

$$\tfrac{1}{2}O_2(g) = O_O^x + V''_M + 2\dot{h} \qquad (3.19)$$

onde **h** é o buraco eletrônico que representa uma falta de elétron e tem carga positiva.

A constante de equilíbrio, K_{VM}, é dada por:

$$K_{VM} = [V''_M][\dot{h}]^2\left(P_{O_2}\right)^{-1/2} \qquad (3.20)$$

onde $[V''_M]$ e $[\dot{h}]$ são as concentrações em volume de lacunas de metal e de buracos eletrônicos, respectivamente, e P_{O_2} é a pressão parcial de oxigênio. Impondo a condição de

eletroneutralidade: $[\dot{h}] = 2[V_M'']$. A equação (3.20) pode ser reescrita:

$$[\dot{h}] = 2[V_M''] = \left(2K_{VM}\right)^{1/3}\left(P_{O_2}\right)^{1/6} \quad \text{e} \quad K_{VM} \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_{VM}}{RT}\right) \tag{3.21}$$

onde ΔG_{VM} é a energia livre de Gibbs molar de formação do defeito.

b) Defeitos lineares – Discordâncias

A existência de defeitos lineares em cristais, denominados de **discordâncias ou deslocações**, explica o mecanismo que permite a deformação mecânica dos materiais. As discordâncias são importantes nos metais e afetam suas propriedades mecânicas, como a resistência mecânica e ductilidade. As discordâncias têm origem no processo de solidificação de cristais, na deformação plástica de sólidos cristalinos e na condensação de lacunas (supersaturação de lacunas). Os principais tipos de discordâncias são: - cunha ou aresta; - hélice ou espiral; - mista, que resulta da combinação das discordâncias em aresta e hélice.

Como mostrado na Fig.3.23a, a **discordância em aresta** pode ser visualizada como resultado da inserção de um semiplano extra de átomos acima ou abaixo da linha de discordância (símbolo ⊥). Por definição, a discordância mostrada na Fig.3.23a é uma discordância positiva e a linha de discordância é perpendicular ao plano do desenho; a discordância negativa (símbolo ⊤) tem o semiplano extra de átomos abaixo da linha de discordância. Uma discordância em aresta cria uma zona de deformação elástica em torno da linha de discordância (Fig.3.22b): o retículo acima da linha de discordância está em um estado de compressão e o retículo abaixo da linha está em um estado de tração. As discordâncias são defeitos de não-equilíbrio e armazenam energia na região distorcida do retículo em torno da discordância.

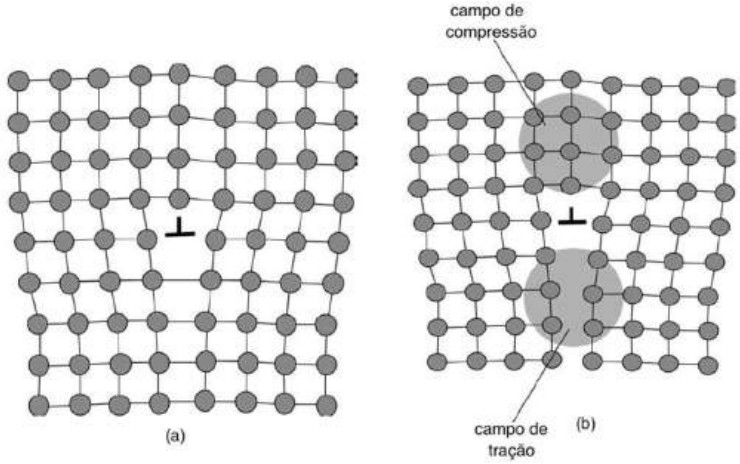


Fig.3.23- a) Discordância em aresta; b) estado de tensão no reticulado em torno da linha de discordância. Adaptada da Ref. 3.6.

A descrição quantitativa de discordâncias é dada pelo **vetor de Burgers**, $\vec{b}$, como ilustrado na Fig.3.24. Esse vetor é definido usando o circuito de Burgers, que é um percurso fechado átomo por átomo em um cristal sem discordâncias. Se o mesmo circuito de Burgers é feito em torno de uma linha de discordância, ele não fecha e o vetor necessário para fechar o circuito é, por definição, o vetor de Burgers $\vec{b}$ (Fig.3.24). Na discordância em aresta o vetor de Burgers é perpendicular à linha de discordância.

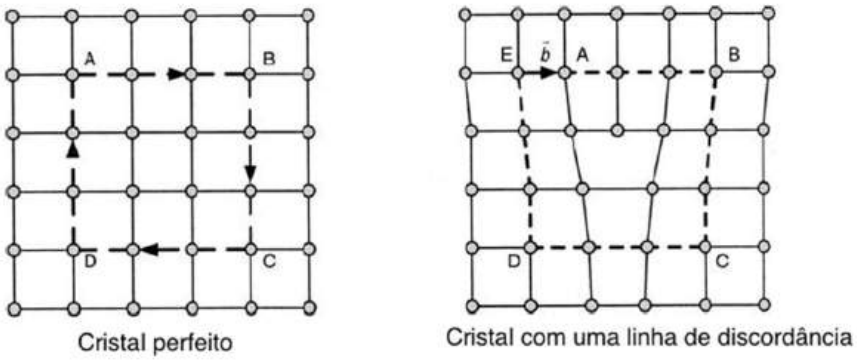


Fig.3.24- Circuito de Burgers. a) Cristal perfeito; b) vetor de Burgers. Adaptada da Ref. 3.6.

O outro tipo de linha de discordância é a **discordância em hélice**, a qual pode ser imaginada como sendo formada por uma tensão cisalhante que é aplicada para produzir a distorção mostrada na Fig.3.25a; o nome discordância em hélice está associado com o percurso espiral, ou helicoidal, em rampa em torno da linha de discordância (AB), formado pelos planos atômicos de átomos (Fig.3.25b). Na discordância em hélice, o vetor de Burgers é paralelo à linha de discordância.

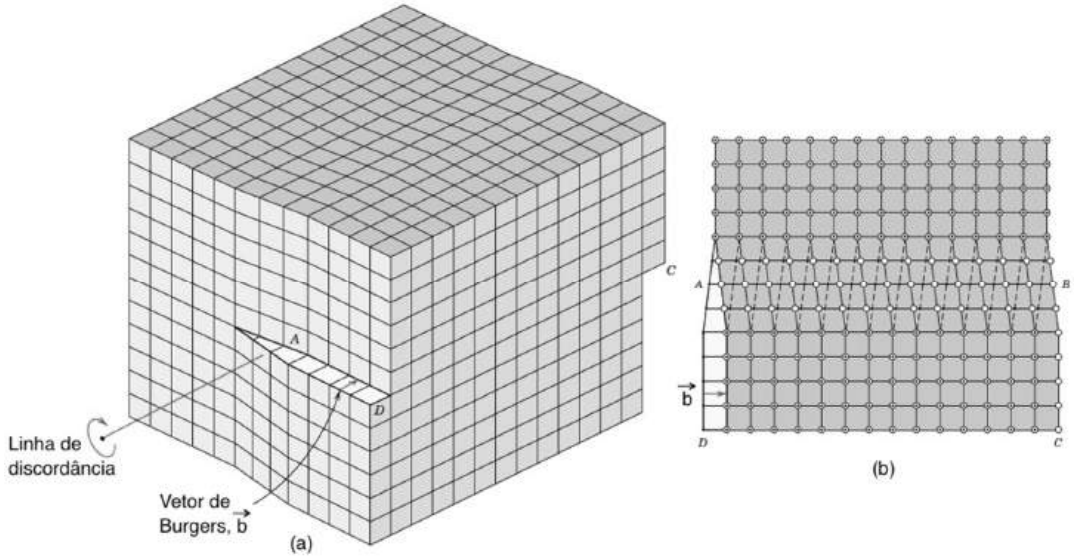


Fig.3.25- a) Discordância em hélice em um cristal; b) vista de cima da linha de discordância AB. Adaptada da Ref. 3.6.

A maioria das discordâncias encontradas nos materiais cristalinos tem provavelmente componentes em aresta e hélice, sendo denominadas de **discordâncias mistas**, como mostrado na Fig.3.26.

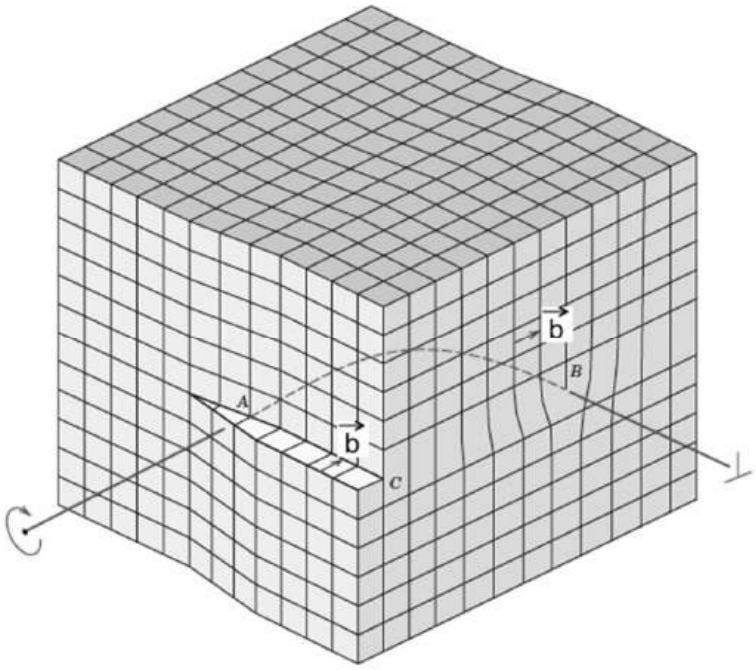


Fig.3.26- Discordância mista AB. Em A: discordância em hélice; em B: discordância em aresta. Adaptada da Ref. 3.6.

c) Defeitos superficiais e volumétricos

Os defeitos superficiais em sólidos cristalinos são defeitos bidimensionais ou interfaces que separam o material em regiões com diferentes estruturas cristalinas e/ou diferentes orientações cristalográficas. O estudo das interfaces em materiais será descrito no próximo item (3.3).

Os defeitos volumétricos ou tridimensionais são introduzidos na síntese ou processamento dos materiais e incluem:

- ✓ *partículas de segunda fase*: inclusões (por exemplo: inclusões Cu_2O em Cu de alta pureza) e precipitados (por exemplo: precipitados de carbonetos de ferro que causam o envelhecimento magnético em aços elétricos de grão não orientado);
- ✓ *poros* (tem origem na presença ou formação de gases: são aglomerados de vazios e ocorrem com frequência em componentes fundidos e em materiais e/ou componentes obtidos pela metalurgia do pó)**;**
- ✓ *trincas*.

3.3 INTERFACES NOS MATERIAIS

3.3.1 Definições

As superfícies e interfaces são regiões do sistema físico que separam duas fases distintas e identificáveis da matéria. A superfície ou interface é quimicamente diferente do volume do material e a energia da superfície representa uma energia em excesso no sistema em relação ao volume do material. A exata definição dos termos superfície e interface nem sempre é inequívoca. Para alguns autores o termo superfície é usado para designar a região entre uma fase condensada e a fase vapor (geralmente denominada de gasosa) e o termo interface é usado para designar a região entre duas fases condensadas. No entanto, os termos superfície e interface são, na prática, intercambiáveis e o exato uso depende mais da preferência pessoal do que de uma definição física.

A tensão superficial é definida a partir da existência de uma interface que, do ponto de vista mecânico, comporta-se como uma membrana uniformemente e isotropicamente tensionada por uma força constante em todos os seus pontos. Entretanto, essa definição de propriedade superficial nem sempre é adequada para materiais sólidos. Nesses casos, usa-se a energia de superfície, considerando-se a anisotropia característica dos sólidos cristalinos.

A energia de superfície de um material é influenciada por diversos fatores, entre os quais se destacam a estrutura cristalina, a composição química do sistema, a temperatura e a natureza das fases que constituem a interface. A energia de superfície (γ) pode ser definida como o trabalho reversível necessário para gerar uma nova superfície por unidade de área, mediante a separação de um cristal em duas partes distintas, mantendo-se constantes a temperatura, a pressão e o número de mols do sistema. Assim, o trabalho ($\delta W'$) requerido para aumentar a área superficial de um sistema unário de uma quantidade **dA** vale:

$$\delta W' = \gamma \, dA \tag{3.22}$$

onde $\boldsymbol{\gamma}$ é energia de superfície dada em J/m^2 ou N/m.

A energia de superfície de acordo com essa definição não pode ser isotrópica, desde que as ligações químicas rompidas devido à clivagem dependem da orientação do cristal. A energia de superfície é uma quantidade escalar, que será isotrópica para líquidos, mas deve ser uma função da orientação cristalográfica das interfaces envolvendo sólidos cristalinos. Em termos da energia livre de Gibbs do sistema (G'), a energia de superfície é definida, considerado a temperatura, pressão e o número de mols do sistema constantes, como:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G'}{\partial A} \right)_{T,P,n_k} \Rightarrow dG'_{T,P} = \gamma \, dA \tag{3.23}$$

A formação de uma interface leva a uma contribuição positiva à energia livre de Gibbs. No caso de fases isotrópicas a tensão superficial e a energia de superfície são equivalentes.

A natureza das interfaces e suas energias têm um papel importante durante a transformação de fases, pois durante o processo de nucleação a interface criada entre o núcleo da nova fase e a fase matriz metaestável contribui para o aumento da energia livre de Gibbs do sistema. Isso resulta em uma barreira de ativação para a nucleação da nova fase. Além disso, as interfaces entre a nova fase e a fase matriz influenciam a cinética de crescimento do núcleo estável.

Nos materiais sólidos três tipos de interfaces são importantes:

- ✓ superfícies livres de um cristal (interface sólido-vapor), comum em todos os cristais, que são importantes nas transformações de vaporização e condensação;
- ✓ contornos de grãos (interfaces α/α) que separam cristais com a mesma composição e estrutura cristalina, mas com uma diferente orientação cristalográfica, que são importantes no fenômeno de recristalização. Muitos contornos de grãos em cerâmicas podem conter uma fina camada de material amorfo separando os cristais;
- ✓ interfaces interfásicas (interfaces α/β) que separam duas fases diferentes que podem ter diferentes estruturas cristalinas e/ou composições, incluindo as interfaces sólido-líquido e as interfaces cristal-vidro entre fases cristalinas e amorfas.

3.3.2 Interfaces sólido-vapor

As interfaces sólido-vapor são superfícies que envolvem os sólidos. A energia de superfície é uma quantidade escalar, que é isotrópica para os líquidos, mas é anisotrópica para os sólidos, ou seja, é uma função da orientação cristalográfica da interface.

Basicamente, a energia de superfície está associada ao número de ligações por unidade de área superficial e à magnitude das forças de ligação. Diferentes interfaces no cristal têm diferentes números de ligações químicas por unidade de área superficial e o valor medido da energia de superfície para cristais é frequentemente um valor médio sobre as diferentes interfaces do cristal. As diferentes energias de superfície para diferentes tipos de interfaces do cristal controlam a forma de equilíbrio do cristal. Esse importante fenômeno ocorre para interfaces sólido-vapor, em especial nos sólidos monocristalinos.

Átomos que estão na superfície têm um número de coordenação menor quando comparado com os átomos no volume do sólido e esse menor número de átomos vizinhos mais próximos pode ser visto como uma quebra nas ligações interatômicas, ou seja, na superfície tem-se ligações rompidas e uma energia de superfície associada que contribui para

o aumento da energia interna do sistema (Fig.3.27).

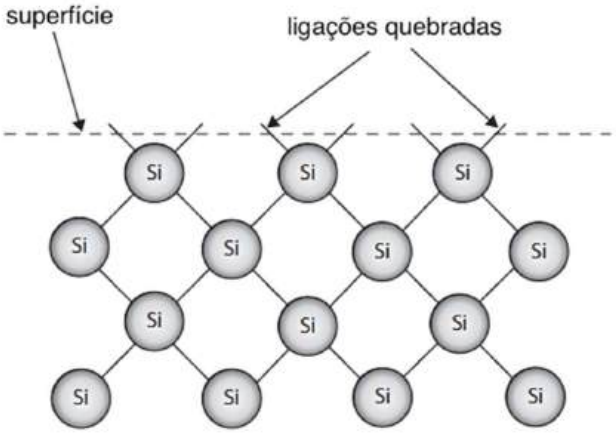


Fig.3.27- Ilustração da superfície de monocristal de Si; as ligações quebradas ou rompidas na superfície sólido-vapor é a fonte da energia de superfície. Adaptada da Ref. 3.5.

A anisotropia da energia de superfície pode ser descrita de forma simples considerando um monocristal cúbico construído pelo empilhamento de pequenos cubos de aresta **a**, que representam átomos. O modelo de ligações rompidas pode ser usado para estimar a energia de superfície da interface do monocristal que é cisalhado ao longo de uma linha que faz um ângulo θ com a horizontal (Fig.3.28); supõe-se que o sólido está em contato com o seu vapor.

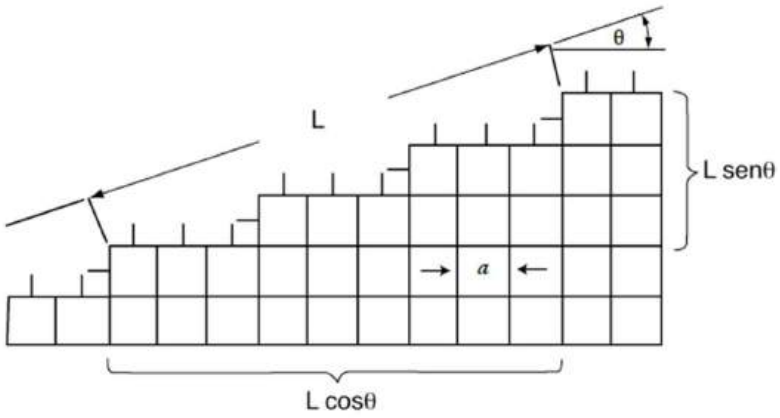


Fig.3.28- Modelo bidimensional de ligações rompidas. Adaptada da Ref. 3.7.

O átomo que está no interior do monocristal tem formadas 4 ligações no plano da Fig.3.28. Considerando que o cristal tem um comprimento Z na direção perpendicular ao plano da figura, tem-se ainda duas ligações formadas nessa direção: uma acima e outra abaixo do plano da figura.

Um átomo na superfície tem uma ligação rompida na direção horizontal e uma na direção vertical no plano da Fig.3.28 e essas ligações rompidas contribuem para a energia de

superfície. Portanto, os números de ligações rompidas associadas a átomos na superfície nas direções horizontal (N_{hor}) e vertical (N_{ver}), bem como o número de ligações no plano da Fig.3.28 (N_{hv}) são dados por:

$$N_{hor} = \frac{L\cos\theta}{a} \qquad N_{ver} = \frac{L\,\mathrm{sen}\,|\theta|}{a} \quad \Rightarrow \quad N_{hv} = N_{hor} + N_{ver} = \frac{L}{a}\left(\cos\theta + \mathrm{sen}\,|\theta|\right) \tag{3.24}$$

Como o cristal tem um comprimento Z na direção perpendicular ao plano da figura, o número total de ligações rompidas (N_θ) é dado pelo produto de N_{hv} por Z/a:

$$N_\theta = \frac{LZ}{a^2}\left(\cos\theta + \mathrm{sen}\,|\theta|\right) \tag{3.25}$$

A energia de superfície pode ser determinada multiplicando o número de ligações rompidas por unidade de área da interface (área=LZ) pela energia de ligação interatômica (ε) e dividindo o resultado por 2, pois duas superfícies de igual área são criadas no processo de cisalhamento do monocristal:

$$\gamma = \frac{\varepsilon}{2a^2}\left(\cos\theta + \mathrm{sen}\,|\theta|\right) \tag{3.26}$$

Na Fig.3.29 é mostrado o efeito da orientação sobre a energia de superfície. Na Tabela 3.2 são listados os valores da energia de superfície sólido-vapor (γ^{sv}) do Cu para várias temperaturas e orientações cristalográficas. Observa-se que a energia de superfície é fortemente dependente do empacotamento dos átomos no plano cristalográfico e, consequentemente, das ligações desses átomos com os seus vizinhos. Assim, espera-se que o plano compacto (111) tenha o menor γ comparado aos planos (100) e (110) do retículo CFC.

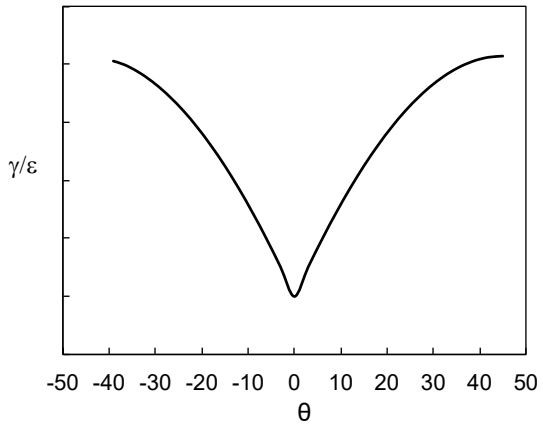


Fig.3.29- Energia de superfície em função da orientação da interface.

Um método conveniente para plotar a variação da energia de superfície com a orientação da superfície em três dimensões é construir uma superfície em torno de uma origem, tal que a

energia de superfície de cada plano, $\gamma_{hk\ell}$, é igual à distância entre a superfície e a origem, quando medida ao longo da normal ao plano. A figura resultante ao plotar a energia de todos os planos desta forma é uma superfície que contém cúspides (Fig.3.30). Este tipo de representação é capaz de prever a forma de equilíbrio de um monocristal isolado.

Tabela 3.2- Valores de $\gamma^{sv}=\gamma$ para o Cu a várias temperaturas e orientações indicadas pelos índices de Miller dos planos que representam as interfaces (Ref. 3.8).

T (ºC)	$\gamma(111)$ (mJ/m^2)	$\gamma(100)$ (mJ/m^2)	$\gamma(110)$ (mJ/m^2)
827	1434	1448	1477
927	1401	1415	1423
1027	1376	1382	1394

Para um cristal isolado limitado por vários planos de áreas A_i e com energias γ_i, a forma de equilíbrio que o cristal adotará é aquela que minimiza a energia superficial total: $\sum\gamma_i A_i$ (construção de Wulff). A minimização gráfica da energia interfacial pode ser feita passando-se por cada cúspide um plano paralelo a (hkℓ) e a forma de equilíbrio é um poliedro com as maiores faces tendo a mais baixa energia livre superficial.

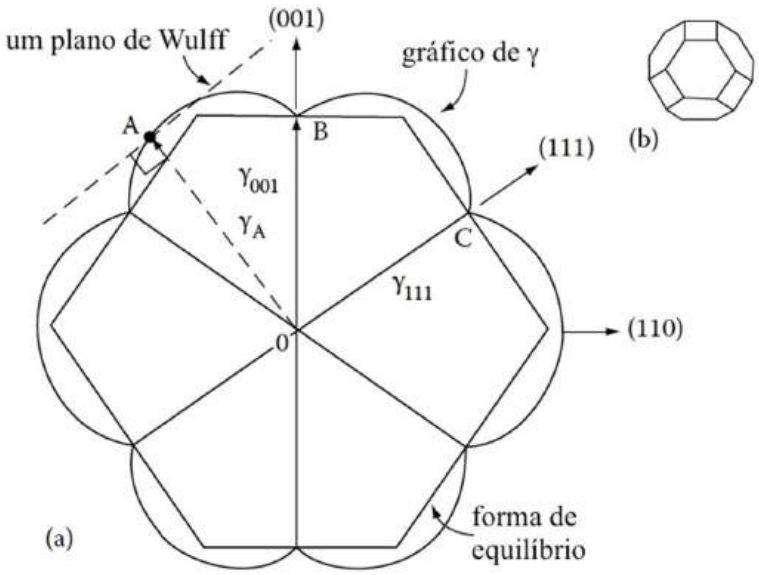


Fig.3.30- a) Construção de Wulff. O comprimento OA=γ_A representa a energia de superfície de um plano cuja normal está na direção OA, OB=γ_{001}, OC=γ_{111}, etc. b) Poliedro de equilíbrio com faces quadradas e hexagonais. Adaptada da Ref. 3.7.

3.3.3 Contornos de grãos

A maioria dos sólidos são policristalinos, ou seja, são constituídos de um número muito grande de pequenos cristais, usualmente referidos como grãos. Os grãos ou **cristais**

monofásicos adjacentes têm orientações cristalográficas diferentes e são separados por interfaces denominadas de contornos de grãos, que são fronteiras bidimensionais (Fig.3.17).

O contorno de grão é uma interface através da qual a orientação do grão é descontínua e raramente é plano. A natureza de um contorno de grão depende da desorientação de dois grãos adjacentes Os contornos de grãos podem ser classificados em relação:

- ✓ a magnitude do ângulo de rotação: contornos de baixo ângulo e contornos de alto ângulo;
- ✓ ao eixo de rotação em referência ao plano do contorno: contorno de grão inclinado e contorno de grão torcido. O contorno inclinado ocorre quando o eixo de rotação é paralelo ao plano do contorno (Fig.3.31a), enquanto o contorno torcido é formado quando o eixo de rotação é perpendicular ao plano do contorno (Fig.3.31b).

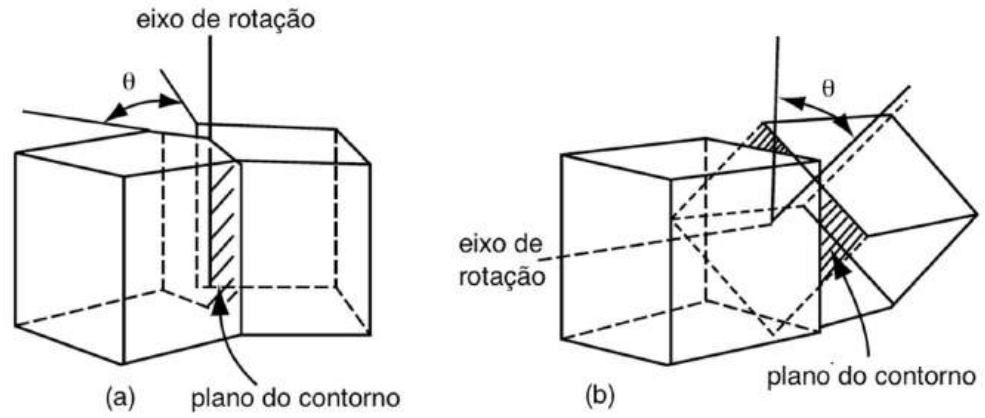


Fig.3.31. Orientação entre cristais formando contorno de grão: a) inclinado; b) torcido. Adaptada da Ref. 3.7.

a) Contornos de baixo ângulo

No contorno de baixo ângulo, também denominado de contorno de subgrão, a desorientação entre os dois grãos é pequena, **menor que 10-15º**. Esse tipo de contorno pode ser considerado como um arranjo de discordâncias. O contorno de baixo ângulo inclinado pode ser descrito como um arranjo de discordâncias em aresta (Fig.3.32a) e o contorno de baixo ângulo torcido como um arranjo de duas ou mais discordâncias em hélice (Fig.3.32b).

Em geral, os contornos de baixo ângulo são uma mistura dos tipos inclinado e torcido, contendo vários conjuntos de diferentes discordâncias em aresta e hélice.

b) Contornos de alto ângulo

Quando o ângulo de desorientação é **maior que 10-15º**, o contorno é chamado de contorno de alto ângulo e não é possível descrevê-lo usando modelos de discordâncias. Esses

contornos são caracterizados por um alto grau de desordem atômica e têm uma estrutura mais aberta. As ligações entre os átomos são rompidas ou altamente distorcidas e, consequentemente, o **contorno de alto ângulo tem uma energia de superfície relativamente alta**. Em contraste, nos contornos de baixo ângulo muitos dos átomos se ajustam bem em ambos os retículos, de modo que a estrutura é mais fechada e as ligações interatômicas são somente ligeiramente distorcidas.

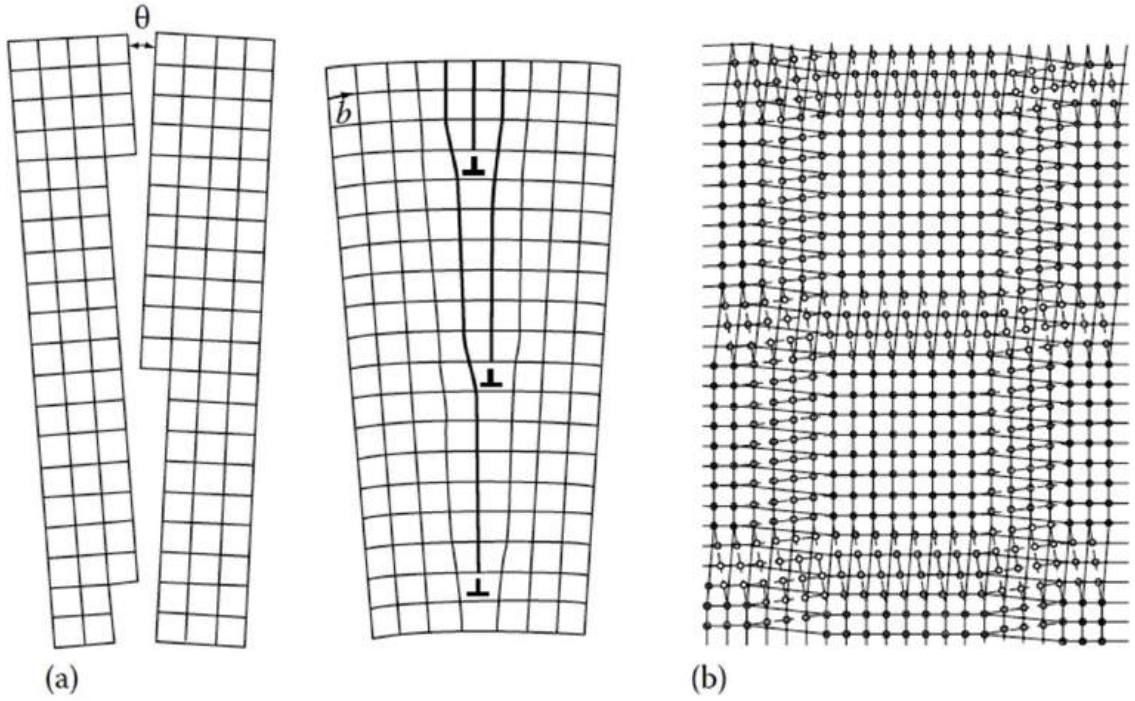


Fig.3.32- Arranjo de discordância representando: a) contorno de baixo ângulo inclinado; b) contorno de baixo ângulo torcido. Adaptada da Ref. 3.7.

Apesar do arranjo desordenado de átomos e do rompimento de ligações regulares ao longo dos contornos de grãos, o material policristalino é ainda muito resistente, pois forças coercivas dentro e através do contorno estão presentes. Portanto, a densidade da amostra policristalina é virtualmente próxima a do monocristal do mesmo material. A magnitude da energia de superfície de contorno de grão depende do ângulo de desorientação entre os cristais adjacentes e na Fig.3.33 esquematiza-se essa dependência.

Um tipo especial de contorno de alto ângulo é o **contorno de macla**, que divide um cristal em duas partes. O contorno de macla ou apenas macla é uma região onde os átomos apresentam uma simetria de espelho em relação ao contorno (Fig.3.34). A macla resulta de deslocamentos atômicos produzidos por força mecânica (maclas de deformação) ou por recozimento (maclas de recozimento). A energia de superfície de um contorno de macla é aproximadamente 10% da energia de superfície de um contorno de grão.

Na Tabela 3.3 são listadas as energias de superfície sólido-vapor (γ^{sv}) e de contorno de grão (γ^{cg}) de alguns materiais. Observações com auxílio de microscopia eletrônica mostram a existência de discordâncias nos contornos de grãos e a região do contorno tem uma espessura de aproximadamente duas a cinco distâncias interatômicas.

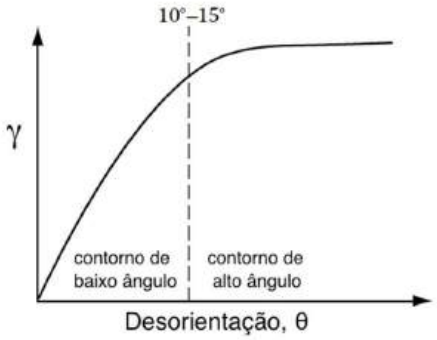


Fig.3.33- Ilustração esquemática da variação da energia de contorno de grão (γ) com a desorientação. Adaptada da Ref. 3.7.

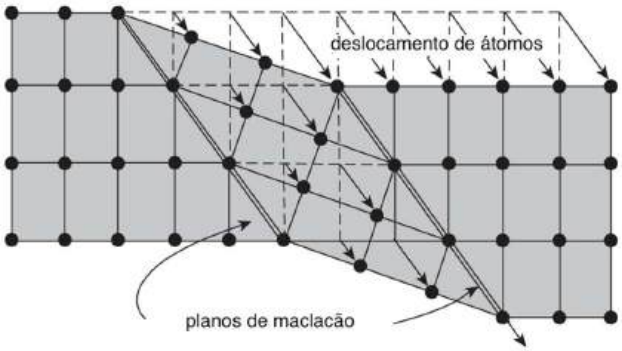


Fig.3.34- Figura esquemática mostrando o contorno de macla e as posições de átomos adjacentes. Adaptada da Ref. 3.9.

Tabela 3.3- Valores de energias de superfície sólido-vapor (γ^{sv}) e de contorno de grão (γ^{cg}) de alguns materiais (Ref. 3.4).

Material	γ^{sv} (mJ/m^2)	γ^{cg} (mJ/m^2)
Al	1100	600
Cu	1750	530
W	2800	1070
Al_2O_3	2500-3000	1900

3.3.4 Interfaces interfásicas

No caso de contornos de grãos, a interface é entre dois cristais ou grãos de uma mesma fase, mas os cristais têm diferentes orientações cristalográficas, ou seja, os contornos de grãos separam grãos adjacentes que têm a mesma estrutura cristalina, composição química e parâmetros do retículo.

As interfaces interfásicas existem entre dois grãos adjacentes com diferentes fases. Essas

podem incluir as interfaces sólido-vapor, sólido-líquido e sólido-sólido. As interfaces interfásicas sólido-sólido ocorrem entre precipitados (segunda fase) e a fase matriz em materiais multifásicos e têm um papel importante nas transformações de fases. Existem três tipos interfaces interfásicas sólido-sólido: interface coerente, interface semicoerente e interface incoerente, cujas definições estão relacionadas à continuidade dos planos atômicos através da interface.

a) Interface coerente

Uma interface coerente é formada quando os retículos das duas fases adjacentes apresentam continuidade de seus planos atômicos através da interface. Essa condição somente pode ser satisfeita quando, desconsiderando-se as diferenças entre as espécies químicas, o plano interfacial apresenta a mesma configuração atômica em ambas as fases. Para que isso ocorra, é necessário que os cristais possuam orientações cristalográficas específicas e adequadamente alinhadas entre si (Fig.3.35a).

Interfaces coerentes podem também se formar se as duas fases têm espaçamentos atômicos ligeiramente diferentes. Nesse caso, a coerência é mantida acomodando-se o desajuste atômico por meio da distorção elástica das redes, o que mantem a continuidade dos planos através da interface. O resultado da distorção das redes é conhecido como deformação de coerência (Fig.3.35b).

A energia de superfície surge por causa dos átomos vizinhos diferentes que estão presentes através da interface (formação de ligações químicas entre átomos das fases α e β). Os valores da energia de superfície dependem fortemente do desajuste atômico, podendo chegar até $200 mJm^{-2}$.

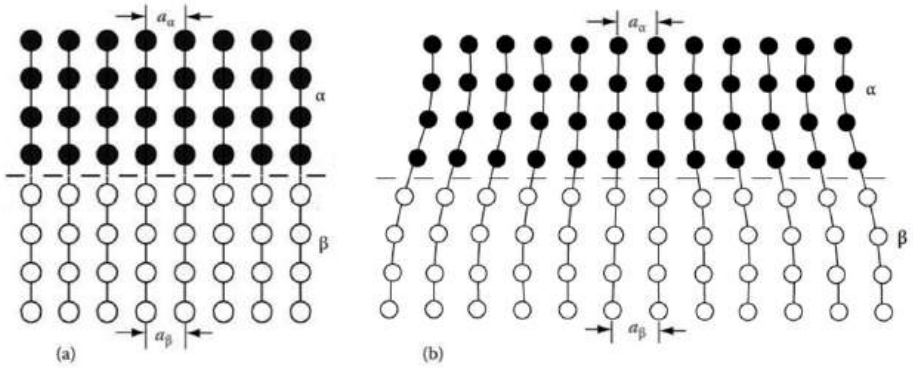


Fig.3.35- Interface coerente entre as duas fases α e β: a) as fases têm a mesma estrutura cristalina e parâmetros do retículo; b) as fases têm estruturas cristalinas idênticas, mas os espaçamentos atômicos são diferentes. Ref. 3.7.

Na Fig.3.36 é mostrada uma imagem de alta resolução da liga Al-Cu-Mg-Li usada como

material estrutural na indústria aeroespacial. Os precipitados Al_2CuMg, que se formam durante o processo de recozimento, têm interfaces coerentes com a matriz de Al e com Al_3Li. Os precipitados são denominados de **precipitados coerentes**.

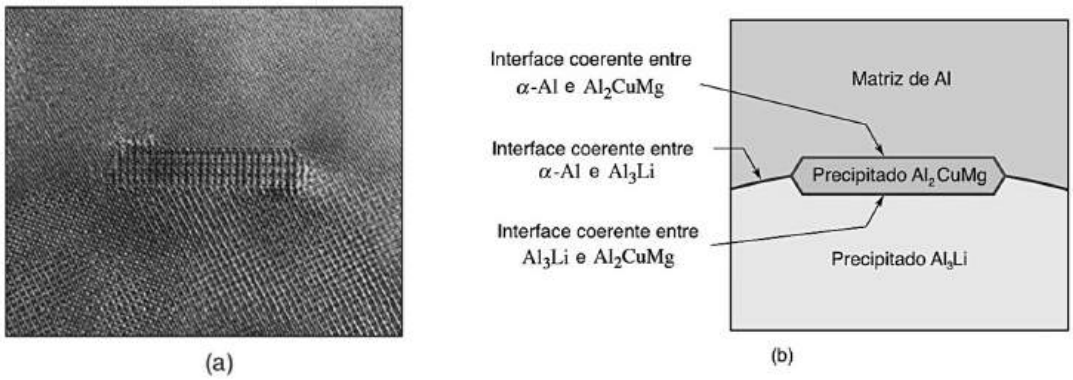


Fig.3.36- Precipitado com interfaces coerentes na liga Al-Cu-Mg-Li. Adaptada da Ref. 3.2.

b) Interface semicoerente

Sob a perspectiva da energia do sistema, é energeticamente favorável que um precipitado apresente interfaces coerentes, devido à sua menor energia de superfície. Entretanto, quando o precipitado e a matriz têm diferentes estruturas cristalinas, torna-se difícil identificar um plano interfacial comum que seja compatível com ambas as fases. Nessas condições, a deformação elástica da rede necessária para manter a coerência da interface contribui para o aumento da energia do sistema. Consequentemente, à medida que o desajuste cristalográfico entre as fases ou a área interfacial aumenta, pode tornar-se energeticamente mais vantajosa a formação de uma interface semicoerente. Essa transição ocorre por meio da introdução periódica de discordâncias na interface, as quais acomodam o desajuste cristalográfico e reduzem a energia elástica acumulada (Fig.3.37). As discordâncias interfaciais reduzem as deformações de coerência em toda área da interface, mas elas causam distorções locais e contribuem para aumentar energia de superfície da interface semicoerente, que varia de 200 a 500mJm^{-2}.

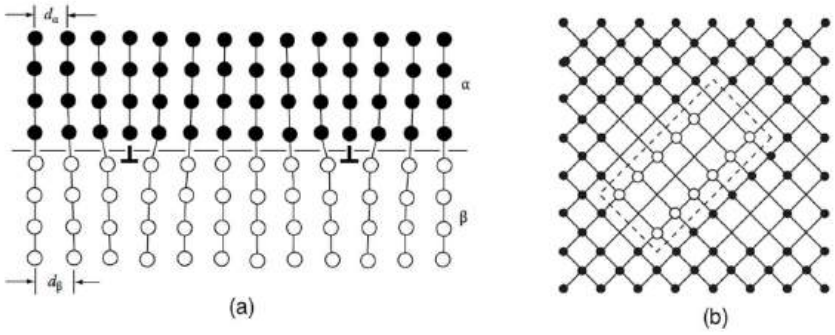


Fig.3.37- Interface semicoerente: a) desajuste na interface é acomodado por uma série de discordâncias em aresta; b) ilustração de um precipitado semicoerente. Adaptada da Ref. 3.7.

c) Interface incoerente

A interfaces incoerentes são formadas quando cristais de diferentes estruturas, orientados sem uma relação cristalográfica específica, se unem através de um plano interfacial, resultando em uma baixa correspondência entre suas redes atômicas. As interfaces incoerentes são caracterizadas por uma alta energia de superfície, em torno de 500 a 1000mJm^{-2}, a qual é relativamente insensível à orientação do plano interfacial. Um importante exemplo de uma interface incoerente ocorre para os carbonetos Fe_3C (estrutura cristalina ortorrômbica) encontrados em aços, cuja matriz tem estrutura cúbica de corpo centrado. Na Fig.3.38 é mostrada esquematicamente a interface incoerente e um precipitado incoerente.

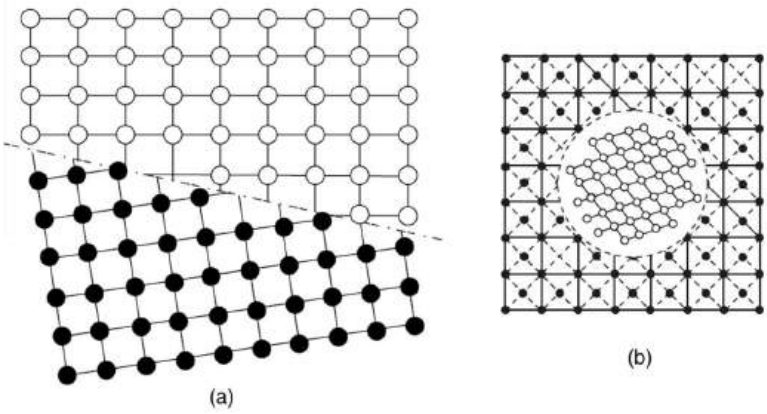


Fig.3.38- Interface incoerente: a) cristais adjacentes com diferente estrutura; b) ilustração de um precipitado incoerente. Adaptada da Ref. 3.7.

Na Tabela 3.4 são listados valores das energias de superfície de interfaces interfásicas em função do tipo de interface: coerente e incoerente.

Tabela 3.4- Energia de superfície de interfaces interfásicas (Ref. 3.4).

Material	Tipo de interface	Desorientação (%)	γ (mJ/m^2)
Ni-Al	coerente	0,5	14
Cu-Co	coerente	1,8	18-21
Feα/Feγ	incoerente	-	560
Fe/Fe_3C	incoerente	-	740
Ni/ThO_2	incoerente	-	1500

3.3.5 Interação da segunda fase com o contorno de grão

Se uma segunda fase (precipitado) está presente no contorno de grão em um sólido, a morfologia será influenciada pela magnitude das energias de superfície do contorno de grão e da interface precipitado-matriz. Na Fig.3.39 é mostrada uma segunda fase β e o balanço das energias de superfície. No ponto triplo, onde se encontram o contorno de grão e duas

interfaces α/β, é possível relacionar o ângulo diedro com as magnitudes das energias de superfície:

$$\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)=\frac{\gamma^{\alpha\alpha}}{2\gamma^{\alpha\beta}} \tag{3.27}$$

onde $\gamma^{\alpha\alpha}=\gamma^{cg}$ e $\gamma^{\alpha\beta}$ são as energias de superfície de contorno de grão e da interface α/β, respectivamente.

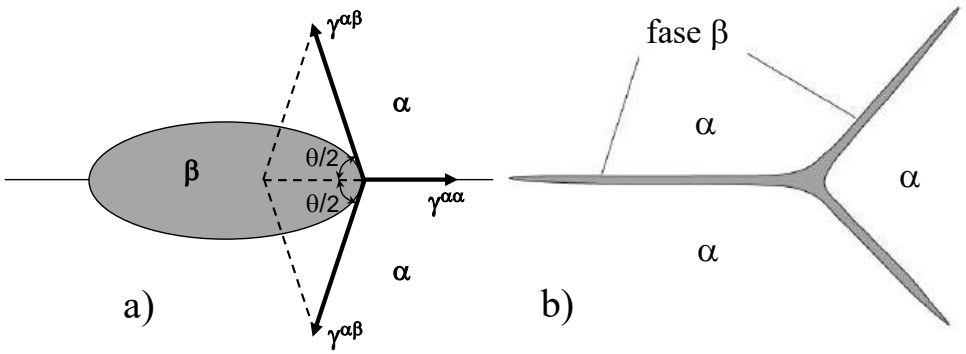


Fig.3.39- a) Diagrama esquemático da microestrutura com duas fases na qual a segunda fase β formou-se nos contornos de grãos da matriz α; b) filme fino da fase β no contorno de grão.

O ângulo θ é chamado de **ângulo diedro** na interface α/β. Se $\gamma^{\alpha\beta}>\gamma^{\alpha\alpha}/2$, θ terá um valor finito; se $\gamma^{\alpha\beta}=\gamma^{\alpha\alpha}$, θ=120º; se $\gamma^{\alpha\alpha}=2\gamma^{\alpha\beta}$, θ=0: a fase β irá molhar o contorno de grão e se espalhará como um filme fino no contorno de grão (Fig.3.39b). Contudo, se $\gamma^{\alpha\alpha}>2\gamma^{\alpha\beta}$, a equação (3.27) não pode ser satisfeita e nenhum equilíbrio existirá.

Quando a segunda fase é localizada na junção de três grãos, ela pode se formar com diferentes morfologias (Fig.11.40), dependendo do ângulo diedro θ.

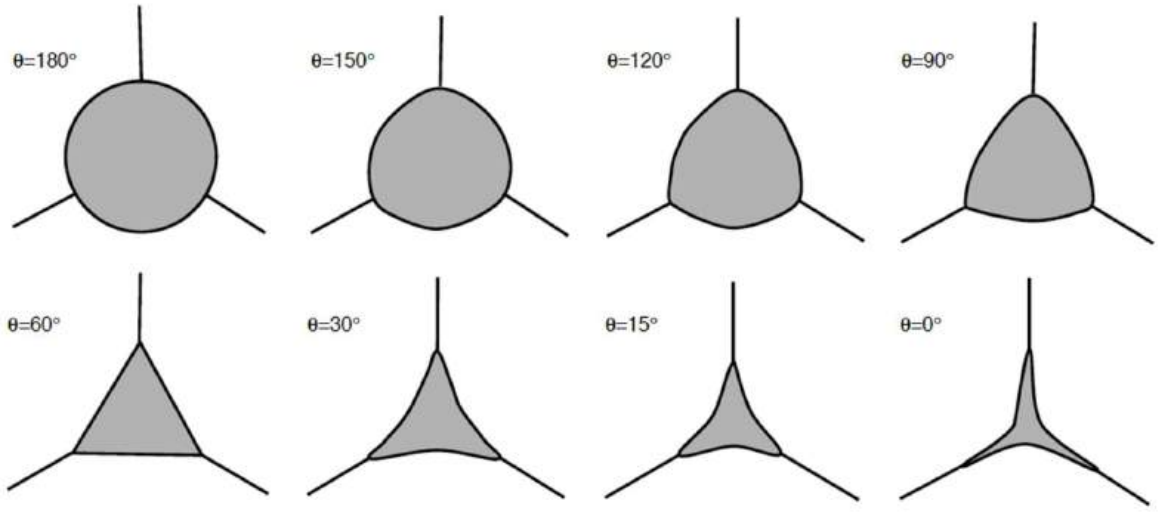


Fig.3.40- Efeito do ângulo diedro sobre a forma da segunda fase. Ref. 3.6.

Na Fig.3.41 é mostrada uma microestrutura obtida por microscopia eletrônica de transmissão. Observa-se que precipitado TiO_2 formou-se no contorno de grão de uma liga de Cu-Ti oxidada internamente. Com a medição do ângulo diedro de numerosos precipitados e usando a equação (3.27) obteve-se valores de γ^{Cu/TiO_2} na faixa de 400 a 700mJ/m^2, quando $\gamma^{\alpha\alpha} = \gamma^{cg}$ era aproximadamente igual a 450mJ/m^2.

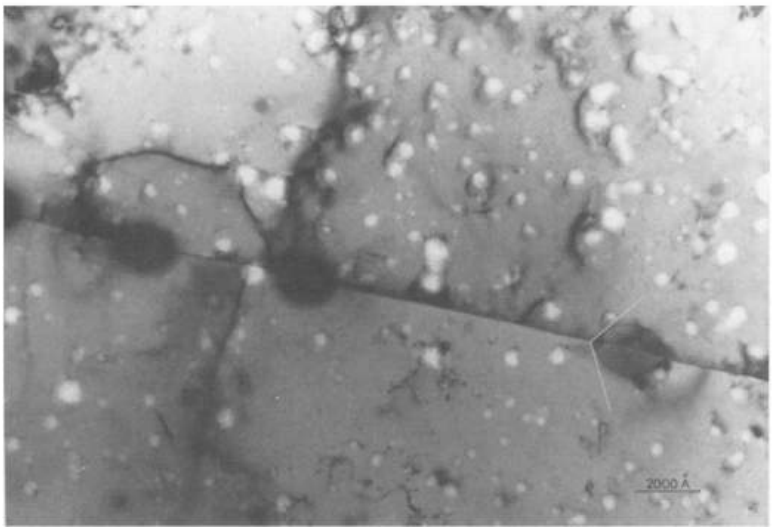


Fig.3.41- Microestrutura obtida por microscopia eletrônica de transmissão mostrando o precipitado TiO_2 formado no contorno de grão da liga Cu-0,25%Ti, oxidada internamente a 850ºC e mantida a 850ºC para coalescimento dos precipitados. Ref. 3.10.

3.3.6 Morfologia das fases. Microestrutura

A microestrutura do material inclui características morfológicas que podem ser reveladas por uma observação microscópica de uma amostra preparada adequadamente. Define-se microestrutura como um agregado tridimensional de matéria cristalina e/ou amorfa, incluindo interfaces correspondentes, cujos componentes podem ser física e quimicamente identificados. A microestrutura dos materiais é, na maioria dos casos, constituída de fases e defeitos cristalinos, tais como: contornos de grãos, contornos de subgrãos, interfaces interfásicas, contornos de maclas, discordâncias e defeitos pontuais. Alguns materiais, como as cerâmicas tradicionais, apresentam na sua microestrutura frações volumétricas consideráveis de fase vítrea (amorfa) e de poros.

Algumas propriedades são fortemente dependentes da microestrutura do material, tais como: tensão de escoamento, tensão resistência, alongamento, tenacidade, temperatura de transição dúctil-frágil, resistência ao impacto, condutividade elétrica, força coerciva, resistência à corrosão e resistência ao desgaste.

O estudo da microestrutura pode ocorrer em muitos níveis e será influenciado por vários

parâmetros associados com a preparação da amostra e operação do microscópio. Além disso, os métodos usados para interpretar os resultados são muitos importantes, pois a amostra é um objeto tridimensional e a imagem (microestrutura), resultado da interação de uma radiação incidente e a amostra, é bidimensional.

A caracterização microestrutural, qualitativa e quantitativa, engloba dois itens: 1º - a identificação das diferentes fases que estão presentes; 2º - a caracterização da morfologia das fases (tamanho de grão, fração volumétrica das fases e distribuição espacial), incluindo a determinação da composição química local.

A microestrutura dos materiais depende basicamente da composição química e dos processos térmicos e mecânicos aos quais o material foi submetido durante sua produção. Por exemplo, a microestrutura de uma liga metálica depende da sua composição química, do teor de impurezas, das condições de solidificação (da tecnologia de fundição empregada), do processo de conformação mecânica, dos tratamentos térmicos e assim por diante.

Na caracterização microestrutural pode ser utilizada várias técnicas, tais como:

- ✓ microscopia (óptica, eletrônica de varredura, eletrônica de transmissão e de campo iônico) para observação e quantificação da microestrutura (quantidade, tamanho, morfologia e distribuição das fases e defeitos cristalinos);
- ✓ difração (de raios X, elétrons e nêutrons) para a determinação da estrutura cristalina, textura cristalográfica e relações de orientação entre as fases;
- ✓ microanálise química (análise por comprimento de onda, análise por dispersão de energia, espectroscopia Auger, microssonda iônica e espectrometria de perda de energia de elétrons) para a determinação da composição química das fases e microrregiões;
- ✓ extração de precipitados (dissolução química ou eletroquímica da matriz) para a determinação da quantidade, estrutura cristalina e composição química dos precipitados;
- ✓ técnicas indiretas (dureza e microdureza, resistividade elétrica, dilatometria e análise térmica) para estudos das transformações de fases: cinética, determinação das temperaturas de transformações etc.

Antes de proceder à observação da microestrutura torna-se necessário cumprir diversas etapas de preparação do material, tendo em vista o tipo de material e os meios de observação que serão usados. Essas etapas são: escolha do local da amostra a observar, corte ou desbaste, lixamento, polimento e ataque químico.

O corte ou, quando este não for possível, o desbaste visa à obtenção de uma superfície tão plana quanto possível. No caso da microscopia é necessária uma superfície especular, pois a presença de rugosidades superficiais leva à dispersão da luz em múltiplas direções. Embora existam diferentes processos de polimento (mecânico, químico e eletroquímico), o mais comum é o polimento mecânico, em que o desbaste da amostra é obtido por meio da utilização de uma série de abrasivos de granulometria decrescente, até a obtenção de uma superfície especular.

Dos métodos utilizados para melhorar o contraste da superfície polida o mais usual é o ataque químico. A escolha do tipo de ataque químico é fortemente condicionada pelo tipo de material e pelas condições de observação (iluminação em campo escuro, com luz polarizada etc.). A reatividade química dos grãos depende das orientações cristalográficas dos cristais e as características do ataque variam de grão para grão. Regiões de mais alta energia, como os contornos de grãos e interfaces interfásicas, dissolvem uma taxa maior de reagente do que os grãos, formando pequenos entalhes ao longo das interfaces, que refletem a luz de um ângulo diferente dos grãos, realçando as interfaces que aparecem como linhas escuras na microestrutura.

Os materiais policristalinos podem ser monofásicos ou polifásicos. Os **policristais monofásicos** são sólidos formados de uma mesma fase, mas os grãos ou cristais apresentam diferentes orientações. Na Fig.3.42a é mostrada a imagem de microestrutura monofásica da liga metálica (Fe-3,4%Si) e na Fig.3.42b da alumina contendo poros, obtidas por microscopia ótica.

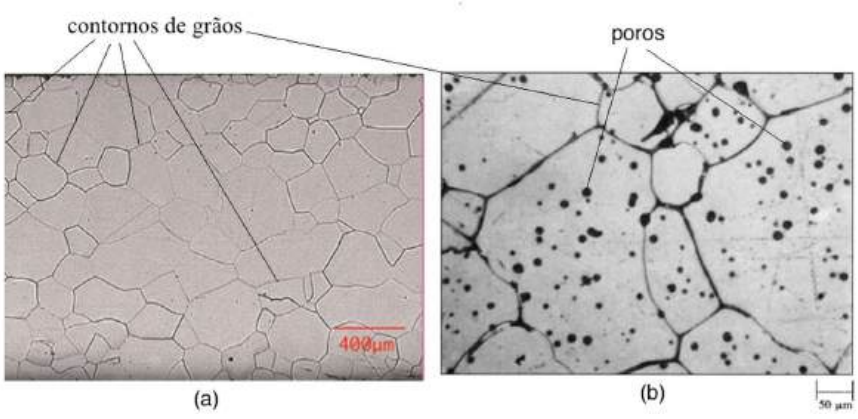


Fig.3.42- Microestrutura monofásica a) do aço com 0,003C-3,4Si-0,59Mn-Fe (%W), Ref. 3.11; b) de uma cerâmica, alumina (Al_2O_3), contendo poros, Ref. 3.2.

Os **policristais polifásicos** são materiais que têm duas ou mais fases. Na Fig.3.43 é mostrada a imagem da microestrutura de uma liga de Fe-C constituída de duas fases: ferrita (fase clara) e perlita (fase escura), obtida por microscopia ótica.

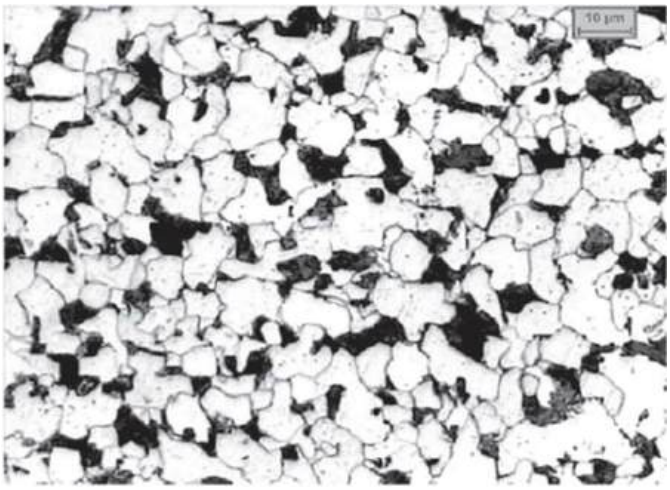


Fig.3.43- Microestrutura de uma liga Fe-C (aço) contendo a fase ferrita (regiões claras) e o constituinte perlita (regiões escuras). Ref. 3.12.

Na Fig.3.44 é mostrada uma micrografia do aço inoxidável austenítico ABNT 304. Observa-se uma microestrutura constituída de grãos com maclas de recozimento. As maclas de recozimento são encontradas tipicamente em metais que possuem estrutura cristalina CFC e elas ocorrem aos pares. A região entre os pares de contornos é denominada como região maclada. As maclas também ocorrem em alguns materiais cerâmicos, tais como: zircônia monoclínica e silicato dicálcico.

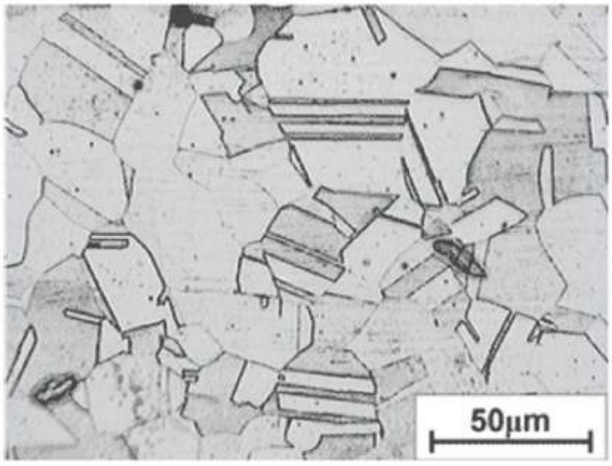


Fig.3.44- Micrografia ótica de um aço inoxidável austenítico constituída de grãos com maclas de recozimento. Ref. 3.13.

Na Fig.3.45 é mostrada a imagem da microestrutura de uma porcelana (louça de mesa) constituída de fase vitrificada, grãos de quartzo e alguma porosidade, obtida por microscopia eletrônica de varredura.

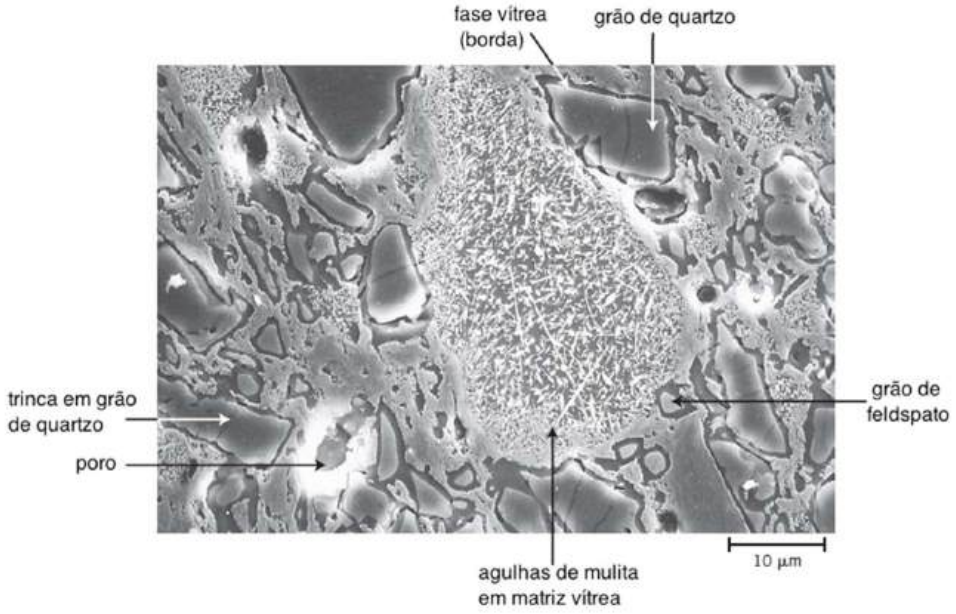


Fig.3.45- Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra de porcelana atacada com ácido (10%HF) por 15s a 5ºC. Adaptada da Ref. 3.1.

REFERÊNCIAS

3.1- W. D. Callister Jr. and D. G. Rethwisch, Materials Science and Engineering: An Introduction. John Wiley & Sons, 8th edition, 2010.

3.2- J. P. Schaffer et al., The Science and Design of Engineering Materials. 2nd edition, 1999.

3.3- D. R. Askeland et al., The Science and Engineering of Materials. Cengage Learning, 6th edition, 2010.

3.4- A. F. Padilha, Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades. Hemus Livraria, Distribuidora e Editora S.A., 2000.

3.5- D. W. Readey, Kinetics in Materials Science and Engineering. Taylor & Francis Group, 2016.

3.6- F. C. Campbell, Elements of Metallurgy and Engineering Alloys. ASM International, 2008.

3.7- David A. Porter et al., Phase Transformations in Metals and Alloys. Taylor & Francis Group, 2009.

3.8- M. McLean, Determination of the surface energy of copper as a function of crystallographic orientation and temperature. Acta Metall., 19(1971)387.

3.9- M. A. Meyers and K. K. Chawla, Mechanical Behavior of Materials. Cambridge University Press, 2nd edition, 2009.

3.10- S. Wood et al., Internal Oxidation of Dilute Cu-Ti Alloys. Metallurgical Transactions A, 6A(1975)1793-1800.
3.11- J. S. M. Pedrosa, S. C. Paolinelli and A. B. Cota, Influence of initial annealing on structure evolution and magnetic properties of 3.4%Si non-oriented steel during final annealing. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 393(2015)146.
3.12- A. B. Cota et al., Microstructure and mechanical properties of a microalloyed steel after thermal treatments. Materials Research, 6(2003)117.
3.13- T. F. A. Santos et al., Efeito da taxa de aquecimento na reversão da martensita induzida por deformação em um aço inoxidável austenítico do tipo ABNT 304. REM: Revista Escola de Minas, 2(2009)53-58.

EXERCÍCIOS

3.1) Explique a formação de uma ligação estável usando o gráfico da energia potencial em função da distância interatômica.

3.2) A entalpia de atomização do diamante é de 713kJ/mol. A energia de ligação no diamante reportada na literatura é 347kJ/mol. Explique a diferença entre esses dois valores.

3.3) Calcule a densidade do NaCl e compare-a com a densidade determinada experimentalmente (2,16g/cm^3).
Dados:
massa atômica do Na = 22,99g/mol; massa atômica do Cl = 35,45g/mol;
raio iônico do Na = 0,102nm; raio iônico do Cl = 0,181nm.

3.4) O Fe "puro" tem uma massa atômica igual a 55,9g/mol. Acima e próximo de 912°C a estrutura cristalina do Fe é CFC e o seu raio atômico é igual a 1,29x10^{-10}m. Abaixo e próximo de 912^{o}C a estrutura cristalina do Fe é CCC e o seu raio atômico é igual a 1,26x10^{-10}m. Determine a variação de densidade do Fe e do volume ocupado por átomo de Fe quando ocorre a transformação alotrópica do Fe (CFC) em Fe (CCC) a 912^{o}C, à pressão de 1atm.

3.5) Calcule a densidade do cristal de CsCl. Dados: os raios atômicos r(Cs^+)=1,65x10^{-10}m e r(Cl^-)=1,81x10^{-10}m e as massas atômicas M(Cl)= 35,45g/mol e M(Cs)=132,91g/mol.

3.6) Determine as densidades atômicas planares dos planos (110) e (111) da estrutura CFC e dos planos (110) e (100) da estrutura CCC. Qual é o plano mais compacto em cada célula unitária?

3.7) Calcule o fator de empacotamento atômico das estruturas cristalinas CFC e HC. Compare o valor com o da estrutura cristalina CCC.

3.8) Qual é a influência da temperatura sobre a fração de lacunas em um metal? Supondo que $\Delta H_V/R=10^4K$ (R=8,314J/molK), faça uma estimativa dessa influência supondo a temperatura ambiente (300K) e a temperatura de 1000K.

3.9) Huntington calculou as entalpias molares de formação de uma lacuna e de um intersticial em um cristal elementar de Cu (CFC) e encontrou que $\Delta H_i/\Delta H_V=7$, sendo $\Delta H_V=113kJ/mol$. Supondo que as entropias molares de formação de lacunas e intersticiais são nulas, determine para T=700K a razão x_V/x_i e mostre que a concentração de intersticiais é insignificante comparada com a concentração de lacunas.

3.10) Considere a incorporação de Si em SiO_2. Escreva a equação química que descreve a formação de lacuna de oxigênio com carga dupla e elétrons.

3.11) Escreva a equação de defeito para a incorporação de M em M_uX_v, considerando a formação de lacuna de oxigênio completamente ionizada e elétrons. Valência de M igual a z.

3.12) Nas estruturas cristalinas do Fe(γ)-CFC e Fe(α)-CCC existem sítios intersticiais octaédricos que são normalmente ocupados por átomos de impurezas (Fig.3.46). Determine para essas estruturas cristalinas o raio **r** de um átomo de impureza que irá se ajustar exatamente no interior desses sítios, em termos do raio atômico R do átomo hospedeiro (Fe). Qual estrutura cristalina pode solubilizar mais átomos de soluto (por exemplo: C)?

3.13) Uma partícula de inclusão não metálica está no contorno de grão de um aço baixo carbono. A energia de contorno de grão do aço é $780mJ/m^2$. Estime a energia de superfície entre a inclusão e a matriz, supondo que o ângulo diedro é igual a 80º. Esta inclusão é coerente ou incoerente?

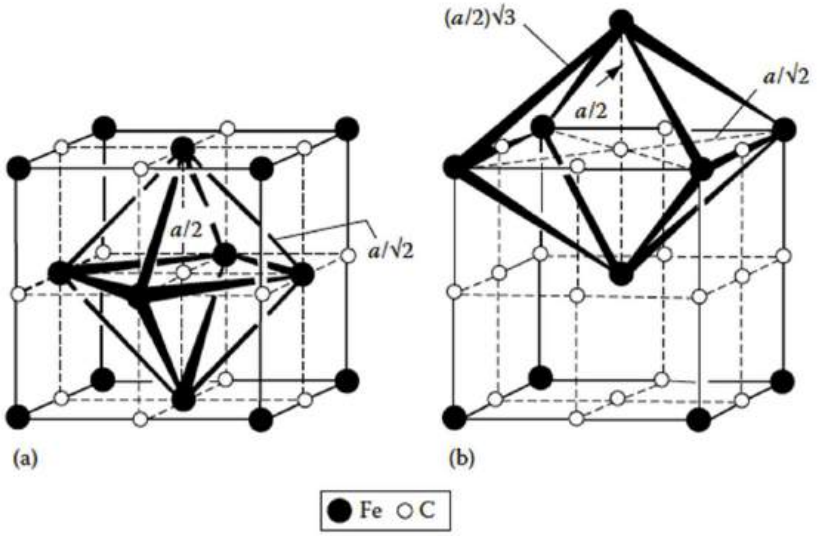


Fig.3.46- Sítios octaédricos na estrutura cristalina do Fe: a) CFC; b) CCC. Ref. 3.7.

3.14) A energia de superfície de um monocristal depende da orientação cristalográfica, porque a densidade atômica planar é diferente para vários planos cristalográficos. Portanto, o número de ligações não satisfeitas variará de plano para plano. Para a estrutura cristalina CFC espera-se que a energia de superfície do plano (100) seja maior ou menor que a do plano (111)? Explique.

3.15) Para um dado material você esperaria que a energia de superfície sólido-vapor seja maior, igual ou menor que a energia de contorno de grão? Explique.

3.16) Estime a razão entre as energias de superfície dos planos {111} e {100} em cristais CFC. Átomos na superfície {111} no cristal CFC têm 3 ligações rompidas e na superfície {100} 4 ligações são rompidas. A energia de ligação é dada por:

$$\varepsilon = \frac{\Delta H_S}{0,5 N_o z}$$

onde ΔH_S é a entalpia molar de sublimação, N_o é o número de Avogadro e z é o número de coordenação.

Capítulo 4. Difusão em sólidos

4.1 INTRODUÇÃO

A origem dos estudos da difusão aponta como precursor, da teoria da difusão no estado sólido, o renomado médico fisiologista Adolph Fick, que iniciou os estudos fenomenológicos e qualitativos sobre difusão em 1855. Alguns anos mais tarde, em 1896, o professor de metalurgia e químico Roberts Austen anunciou as primeiras medidas de difusividade, estudando a difusão do ouro em chumbo: ele determinou o coeficiente de difusão do Au no Pb em diferentes temperaturas.

A difusão atômica ocorre dentro de um sólido ou de um líquido ou de um gás. A transferência de massa nos sólidos ocorre apenas por difusão atômica; nos líquidos e gases a transferência de massa ocorre por difusão e por convecção.

Difusão é o processo pelo qual a matéria é transportada de uma parte do sistema para outra como resultado de movimentos atômicos ou moleculares ao acaso, ativados termicamente. A difusão em sólidos tem importância relevante em diversas áreas do conhecimento, tais como: Ciências dos Materiais, Metalurgia Física, Física do Estado Sólido e Físico Química.

A difusão é importante em muitos processos tão distintos quanto a mistura de gases e líquidos, permeação de átomos ou moléculas através de membranas, evaporação de líquidos, dopagem de Si para produção de dispositivos semicondutores e transportes de nêutrons térmicos em reatores nucleares. Além disso, os processos difusionais são relevantes para a cinética de muitas mudanças de fases que ocorrem no processamento e tratamento térmico de materiais. Exemplos típicos são: a nucleação de novas fases, transformações de fases difusionais, precipitação e dissolução de uma segunda fase, homogeneização de ligas, recristalização, fluência a altas temperaturas e oxidação térmica.

Do ponto de vista de aplicações tecnológicas da difusão, pode-se citar a dopagem na fabricação de dispositivos microeletrônicos, eletrólitos sólidos para baterias e células de combustível, endurecimento superficial de aços por carbonetação ou nitretação e sinterização (Fig.4.1).

4.2 CONCEITOS E DEFINIÇÕES

A difusão é um fenômeno de transporte causado pelo movimento físico de espécies químicas (moléculas, átomos ou íons) ou partículas em um dado material. Governada por

diferentes mecanismos e manifestando-se com magnitudes bastante distintas, a difusão ocorre no interior de sólidos, líquidos ou gases. O transporte de massa em um gás ou líquido geralmente envolve o fluxo do fluido por correntes de convecção, embora átomos também difundam. Uma gota de tinta que se dilui na água e o odor de um perfume que se espalha por uma sala são exemplos de transporte de massa em líquido e gás, respectivamente, sendo que a convecção é dominante em relação à difusão no transporte de massa dos fenômenos citados.

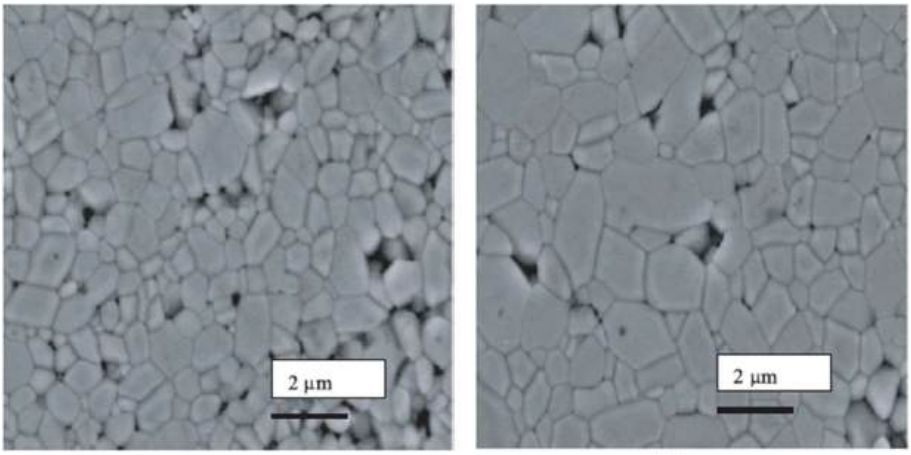


Fig.4.1- Micrografia mostrando a microestrutura da cerâmica alumina (Al_2O_3): a) sinterizada a 1350ºC por 15h; b) sinterizada a 1350ºC por 30h. Ref. 4.1.

Nos sólidos, que podem suportar tensões cisalhantes, não existe a convecção e pode-se afirmar que o transporte de massa é tipicamente por difusão. No interior dos sólidos, a difusão ocorre por movimentação atômica (no caso de metais), de cátions e ânions (no caso de cerâmicas) e de macromoléculas (no caso de polímeros).

Difusão atômica é um processo de difusão pelo qual o movimento aleatório e **termicamente ativado** de átomos promove o transporte de massa em um sólido. Para que ocorra a movimento de átomos são necessárias duas condições:

- ✓ deve existir um sítio livre adjacente ao átomo;
- ✓ para saltar de um sítio para outro sítio do reticulado, o átomo deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações químicas com seus vizinhos e provocar a distorção transiente necessária no reticulado cristalino durante o processo de salto.

A energia necessária para o átomo saltar para um espaço vazio, vencendo a barreira de energia, vem da energia térmica ou energia vibracional do átomo, ou seja, a **difusão é processo ativado termicamente**.

O efeito em escala microscópica do efeito da difusão é mostrado na Fig.4.2, onde duas

barras de dois componentes miscíveis e puros, A e B, são colocadas em contato. O sistema é aquecido a uma alta temperatura e mantido a essa temperatura por um certo intervalo de tempo. A seguir o sistema é resfriado até a temperatura ambiente. Verifica-se que as concentrações de A e B variam com a posição, o que indica que o componente A difunde para a barra de B e que o componente B difunde para a barra de A, resultando na formação de uma solução, ou seja, em uma estrutura de equilíbrio. Na Fig.4.2b é mostrado o perfil de concentração ou perfil de difusão de A e B em função da distância.

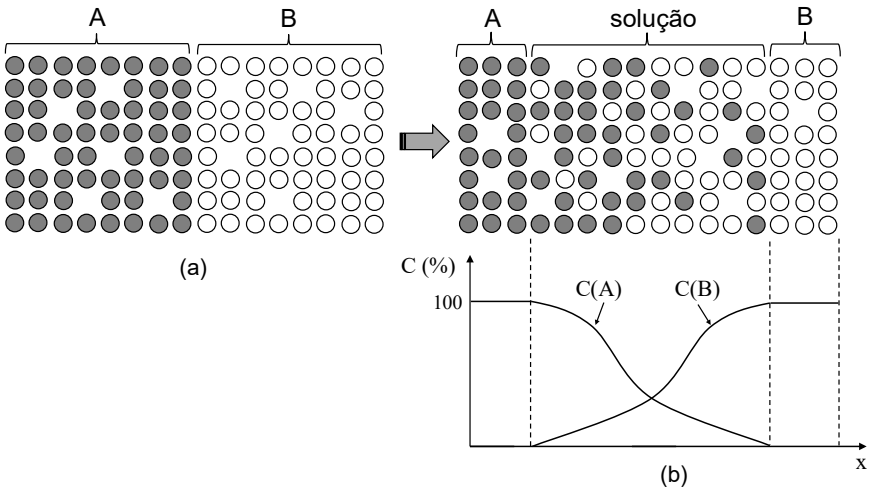


Fig.4.2- Processos de difusão para formar uma solução a partir dos componentes A e B puros: a) A e B puros colocados em contato; b) após um intervalo de tempo a alta temperatura forma-se uma solução, sendo mostrada concentração de A e B em função da distância (x).

Da mesma forma que a corrente elétrica está associada ao transporte de cargas elétricas através de um fio condutor, quando esse está sujeito a um gradiente de potencial elétrico, a **difusão** está associada ao transporte de massa que ocorre em um sistema quando nele existe um **gradiente de potencial químico**.

Duas barras metálicas de uma solução sólida A-B, mas com diferentes composições (barra I com fração molar x_B^I e barra II com fração molar x_B^{II}), são soldadas e mantidas a uma alta temperatura para que ocorra difusão de longo alcance (Fig.4.3a). A energia livre de Gibbs molar das soluções I e II são G^I e G^{II}, respectivamente, e a energia do sistema (duas barras) inicialmente será G^i (Fig.4.3b). Se a difusão ocorre, como mostrado na Fig.4.3a, para eliminar as diferenças de concentração, a energia livre de Gibbs molar do sistema diminuirá para G^f. Assim, uma diminuição na energia livre de Gibbs é produzida pela difusão dos átomos A e B de regiões de alta concentração para regiões de baixa concentração, ou seja, ocorre uma diminuição do gradiente de concentração.

Pode-se observar na Fig.4.3b que os átomos difundem de regiões onde o potencial

químico do componente é mais alto para regiões onde ele mais baixo: ocorre uma diminuição do gradiente de potencial químico dos componentes A e B. A difusão cessa quando o potencial químico de cada componente em todo o sistema é o mesmo e o sistema estará em equilíbrio. Pode-se concluir que a **força motriz para a difusão é o gradiente de potencial químico**. Na maioria dos sistemas, o potencial químico aumenta com a concentração, o que torna mais conveniente expressar a **difusão em termos do gradiente de concentração**.

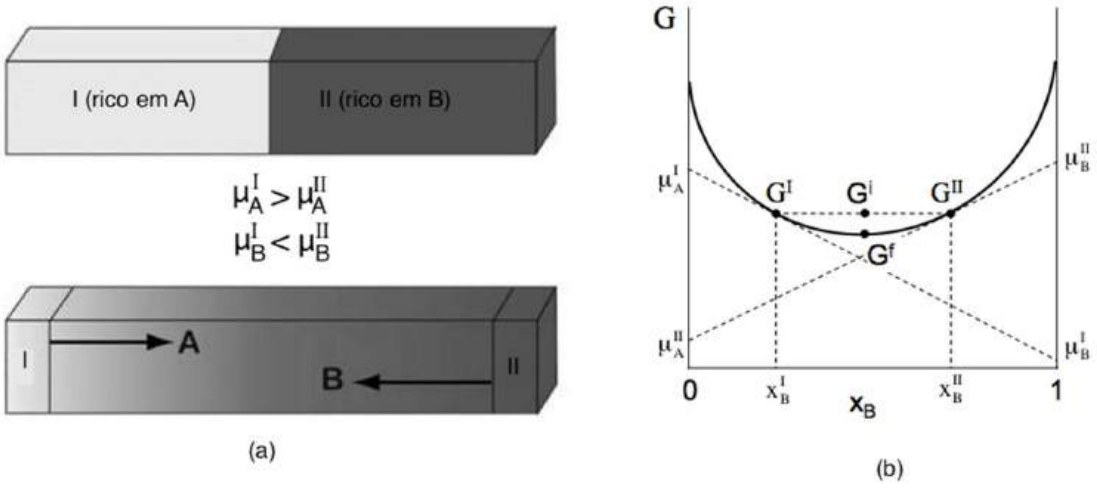


Fig.4.3- a) Duas barras com componentes A e B, mas com diferentes composições, a uma alta temperatura; b) curva da energia livre de Gibbs molar do sistema: $\mu_A^I > \mu_A^{II}$ (componente A se move de I para II) e $\mu_B^I < \mu_B^{II}$ (componente B se move de II para I). Adaptada da Ref. 4.2.

A quantidade de interesse na difusão é a concentração, que é uma medida da quantidade de um componente em uma solução. A concentração do componente k expressa a massa do componente k (m_k) por unidade de volume (V) ou número de mols do componente k (n_k) por unidade de volume (V) ou o número de átomos de k (N_k) por unidade de volume (V):

$$c_k = \frac{m_k}{V} \quad \Rightarrow \quad U(c_k) = kg/m^3 \tag{4.1}$$

$$c_k = \frac{n_k}{V} \quad \Rightarrow \quad U(c_k) = mol/m^3 \quad \text{ou} \quad c_k = \frac{N_k}{V} \quad \Rightarrow \quad U(c_k) = m^{-3} \tag{4.2}$$

Em sistemas multicomponentes pode ocorrer a interdifusão e a autodifusão. A **autodifusão** é a difusão de uma espécie atômica nela mesma, quando todos os átomos que trocam de posições são do mesmo tipo; obviamente a autodifusão não está sujeita a observação pelo acompanhamento de mudanças na composição (não há gradiente de potencial químico da espécie atômica). Normalmente, o estudo da autodifusão se faz usando radioisótopos ou isótopos estáveis, que são quimicamente idênticos aos átomos do sólido onde ocorre a difusão.

Quando se coloca uma amostra contendo componente A em contato com outra contendo o componente B, ambos possuindo solubilidade sólida extensa um no outro, e mantendo o sistema a uma alta temperatura, inicia-se o processo de difusão do componente A para a amostra que contém o componente B e do componente B para a amostra que contém o componente A. Nessa situação, ocorre a **interdifusão** dos componentes A e B, ou seja, tem-se uma espécie atômica se difundindo em outra espécie.

Pode-se distinguir três tipos de difusão:

- ✓ em volume ou no retículo: é o caso em que a difusão ocorre na rede cristalina (tridimensional) e está associada a defeitos pontuais;
- ✓ superficial: é o caso em que a difusão ocorre em meios bidimensionais, como contornos de grãos, interfaces interfásicas e superfícies livres;
- ✓ através de discordâncias: é o caso em que a difusão ocorre através de linhas de discordâncias (unidimensional).

Observa-se que a barreira de energia que se opõe ao movimento de um átomo em um sólido é maior do que no líquido ou gás. Portanto, a energia de ativação para a difusão em volume nos sólidos (difusão no retículo cristalino) é maior do que nos líquidos e gases. Nos sólidos, as energias de ativação para a difusão em superfícies, contornos de grãos e discordâncias são menores que a energia de ativação para a difusão em volume. Isso ocorre porque esses defeitos (lineares e superficiais) estão associados a uma estrutura mais aberta do que o retículo cristalino.

4.3 EQUAÇÕES DA DIFUSÃO. LEIS DE FICK

As equações da difusão têm um grande interesse prático e permitem correlacionar a taxa e a quantidade de massa transportada em termos de parâmetros que podem ser medidos, como a concentração da espécie atômica que está se difundindo. As equações da difusão ou leis de Fick, similares às equações de transferência de calor por condução, permitem descrever o transporte atômico em meios contínuos; **não é necessário conhecer o mecanismo de difusão**.

Em um meio isotrópico, as propriedades físicas e químicas são independentes da direção, enquanto, em um meio anisotrópico, as propriedades dependem da direção considerada. A difusão é **isotrópica** em gases, muitos líquidos, em sólidos amorfos, em materiais policristalinos sem textura (textura cristalográfica é a orientação preferencial de grãos ou cristais em um agregado policristalino) e em cristais cúbicos. Em materiais isotrópicos, a difusividade ou coeficiente de difusão é uma quantidade escalar. Numerosos materiais de

interesse na engenharia têm estrutura cristalina cúbica, como vários metais e suas ligas, os semicondutores Si e Ge, muitos cristais iônicos e muitos óxidos. A difusão é **anisotrópica** em cristais não cúbicos e em cristais líquidos.

4.3.1 1ª lei de Fick

A difusão ocorre por saltos atômicos aleatórios dentro do meio cristalino, que resultam da energia térmica (agitação térmica) dos átomos; o processo de difusão é ativado termicamente. Esses saltos podem ser relacionados com parâmetros macroscópicos e mensuráveis, como o fluxo de átomos e a concentração. A 1ª lei de Fick correlaciona o fluxo de átomos ou moléculas com o gradiente de concentração.

O fluxo difusional de átomos k (J) é definido como sendo a massa (m) ou número de mols (n) ou o número de átomos que se difunde através de uma área (A), perpendicular à direção de movimento dos átomos, por unidade de tempo:

$$J = \frac{1}{A}\frac{dm}{dt} \rightarrow \frac{kg}{m^2 s} \quad \text{ou} \quad J = \frac{1}{A}\frac{dn}{dt} \rightarrow \frac{mol}{m^2 s} \quad \text{ou} \quad J = \frac{1}{A}\frac{dN}{dt} \rightarrow \frac{\text{átomos}}{m^2 s} \tag{4.3}$$

A 1ª lei de Fick estabelece que, em um **meio isotrópico**, o fluxo de átomos é proporcional ao gradiente de concentração e no caso unidimensional tem-se a equação matemática:

$$J = -D\frac{\partial c}{\partial x} \tag{4.4}$$

onde **c** é a concentração do componente **k**, que é uma função da posição **x** no interior do sólido e do tempo **t** de difusão. Assim, em geral, c=c(x,t) e a unidade de concentração é expressa em kg/m^3 ou mol/m^3 ou "átomos"/m^3. $\partial c/\partial x$ é o gradiente de concentração, cuja unidade é kg/m^4 ou mol/m^4 ou "átomos"/m^4. A constante de proporcionalidade, **D**, é denominada de coeficiente de difusão ou difusividade e é expressa em m^2/s; é uma grandeza escalar em meios isotrópicos. O sinal negativo indica sentidos opostos do fluxo difusional e gradiente de concentração, isto é, o fluxo difusional ocorre no sentido de altas concentrações para baixas concentrações.

Na Fig.4.4 é mostrada uma curva de concentração em função da distância x no interior de sólido em um dado instante t, denominada de perfil de concentração, e o fluxo difusional em um dado instante, que é proporcional ao gradiente da concentração em x.

Em três dimensões e considerando um meio isotrópico, a equação (4.4) torna-se:

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}c(\vec{r},t) \tag{4.5}$$

onde $\vec{J}$ é o vetor fluxo difusional e $\vec{\nabla}c(\vec{r},t) = \vec{\nabla}c(x,y,z,t)$ é o gradiente de concentração:

$$\vec{J} = J_x\hat{i} + J_y\hat{j} + J_z\hat{k} \quad \text{e} \quad \vec{\nabla}c = \frac{\partial c(\vec{r},t)}{\partial x}\hat{i} + \frac{\partial c(\vec{r},t)}{\partial y}\hat{j} + \frac{\partial c(\vec{r},t)}{\partial z}\hat{k}$$

$$J_x = -D\frac{\partial c(\vec{r},t)}{\partial x} \quad J_y = -D\frac{\partial c(\vec{r},t)}{\partial y} \quad J_z = -D\frac{\partial c(\vec{r},t)}{\partial z} \tag{4.6}$$

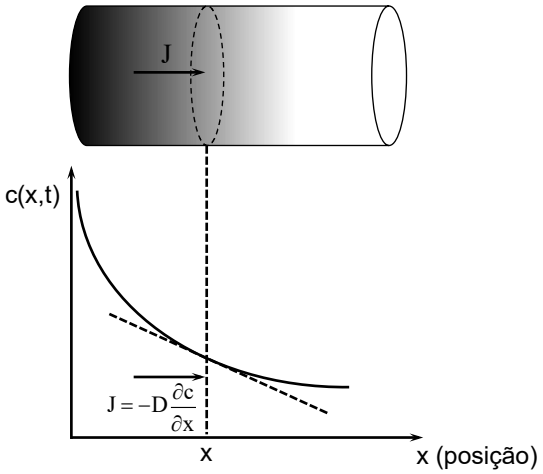


Fig.4.4- Perfil de concentração associada a difusão de átomos no interior de um sólido.

Se o meio é **anisotrópico**, o coeficiente de difusão não é mais um escalar, pois o meio tem diferentes propriedades de difusão em diferentes direções. A generalização da 1ª lei de Fick para meio anisotrópico é:

$$\vec{J} = -\vec{\vec{D}}\vec{\nabla}c(\vec{r},t) \tag{4.7}$$

onde $\vec{\vec{D}}$ (coeficiente de difusão) é um tensor de 2ª ordem simétrico, que pode ser transformado para seus três eixos principiais ortogonais (x_1, x_2 e x_3). A equação (4.7) pode ser reescrita como:

$$J_1 = -D_1\frac{\partial c(\vec{r},t)}{\partial x_1} \quad J_2 = -D_2\frac{\partial c(\vec{r},t)}{\partial x_2} \quad J_3 = -D_3\frac{\partial c(\vec{r},t)}{\partial x_3} \tag{4.8}$$

onde D_1, D_2 e D_3 são os coeficientes de difusão principais.

4.3.2 Efeito da temperatura sobre o coeficiente de difusão

O coeficiente de difusão é uma propriedade do material e, nos sólidos, apresenta uma forte dependência com a temperatura, podendo ou não ser uma função da composição química. Em certos casos limites, quando a espécie que difunde está presente em baixas concentrações na matriz, D é independente da concentração e pode ser considerado constante.

A dependência do coeficiente de difusão com temperatura segue uma equação do tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{4.9}$$

onde D_0 é o fator pré-exponencial, R é a constante dos gases ideais (R=8,314J/molK), T é temperatura absoluta e Q é a energia de ativação expressa em J/mol. Observa-se na equação que um aumento na temperatura acarreta um aumento no coeficiente de difusão.

A energia de ativação pode ser calculada medindo-se os valores de D a várias temperaturas. Aplicando o logaritmo natural a ambos os membros da equação (4.9) tem-se uma relação linear do lnD com o inverso da temperatura (1/T) e o valor de Q pode ser determinado por regressão linear, como mostrado na Fig.4.5.

Para os sólidos, o coeficiente de difusão é fortemente dependente da temperatura e para muitos sólidos a energia de ativação varia de ≈100 a 400kJ/mol. Se Q=200kJ/mol, o coeficiente de difusão a 1500K é 28 ordens de grandeza maior do que a 300K:

$$\frac{D(1500K)}{D(300K)} = \frac{\exp\left(-Q/1500R\right)}{\exp\left(-Q/300R\right)} \approx 10^{28}$$

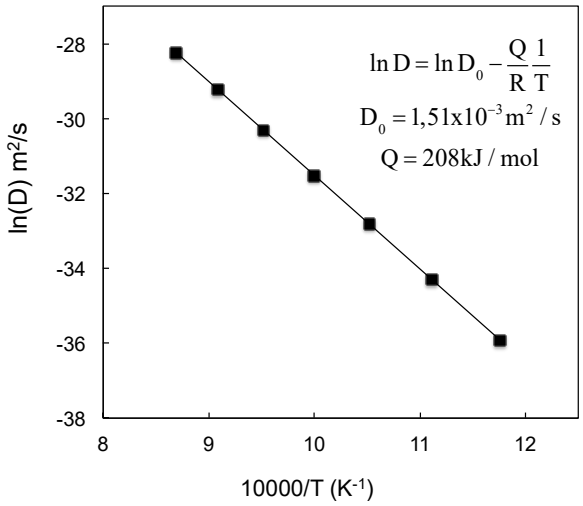


Fig.4.5- Determinação da energia de ativação a partir da equação de Arrhenius.

A dependência do coeficiente de difusão com a temperatura nos líquidos é menor do que nos sólidos. A difusão nos líquidos segue também a relação de Arrhenius, mas as energias de ativação são da ordem de 10 a 20kJ/mol. Se Q=10kJ/mol, o coeficiente de difusão a 1500K é 25 vezes (≈1 ordem de grandeza) maior do que a 300K:

$$\frac{D(1500K)}{D(300K)} = \frac{\exp\left(-Q/1500R\right)}{\exp\left(-Q/300R\right)} \approx 25$$

O coeficiente de difusão nos gases tem uma fraca dependência com a temperatura. A

faixa de variação do coeficiente de difusão (difusividade) nos gases é de 10^{-4} a $10^{-6}m^2/s$, nos líquidos é de 10^{-8} a $10^{-11}m^2/s$ e nos sólidos é de 10^{-10} a $10^{-29}m^2/s$.

Na Fig.4.6 é mostrado o coeficiente de difusão de vários elementos no Pb como uma função da temperatura, evidenciando que a correlação entre D e T segue a equação de Arrhenius.

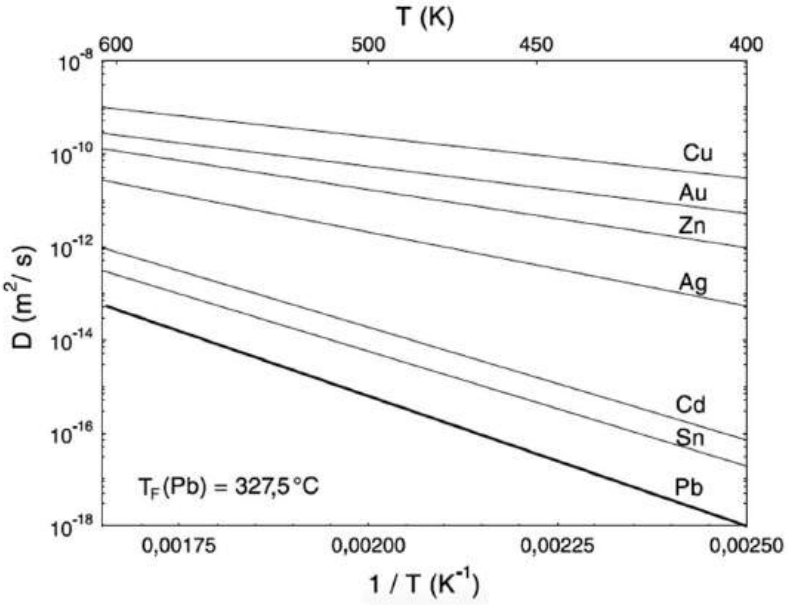


Fig.4.6- Coeficiente de difusão de vários elementos no Pb. Adaptada da Ref. 4.3.

4.3.3 Estado estacionário

No estado estacionário ou regime permanente, a concentração não varia com o tempo ($\partial c/\partial t=0$) e, em uma dimensão, dc/dx é constante. Isso implica que o fluxo difusional não varia com o tempo e nem com a posição, mas existe fluxo difusivo que é constante. O estado estacionário está em contraste com a condição de equilíbrio estável, em que as concentrações são invariantes com o tempo e não há fluxo de átomos, pois não existe gradiente de potencial químico. A 1ª lei de Fick pode ser aplicada em casos de estado estacionário em que a concentração é uma função linear de x.

a) Difusão de gás em sólidos

A difusão de gás através de sólidos é um exemplo simples e útil da difusão no estado estacionário, que tem muitas aplicações tecnológicas. Usualmente os gases difundem como moléculas intersticiais em polímeros e vidros inorgânicos, e átomos intersticiais em metais.

Considere uma placa de espessura L pequena comparada com as suas outras duas dimensões. Na Fig.4.7a é mostrada as pressões do gás, P_0 (x=0) e P_L (x=L), que determinam a

concentração de componentes que difundem no sólido: hidrogênio em paládio, água em policloreto de vinila (PVC) ou oxigênio em SiO_2, onde $c(x=0)=c_0$ e $c(x=L)=c_L$ são as duas condições de contorno necessárias para resolver a equação de difusão no estado estacionário. São mostrados alguns valores transientes da concentração, c(x,t), que leva à concentração no estado estacionário.

O fluxo como uma função do tempo é esquematizado na Fig.4.7b. O fluxo através do sólido aumenta com o tempo durante o período transiente e torna-se constante quando o estado estacionário é alcançado após um certo intervalo de tempo.

O gradiente de concentração no estado estacionário pode ser determinado da Fig.4.7a:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{c_L - c_0}{L} \tag{4.10}$$

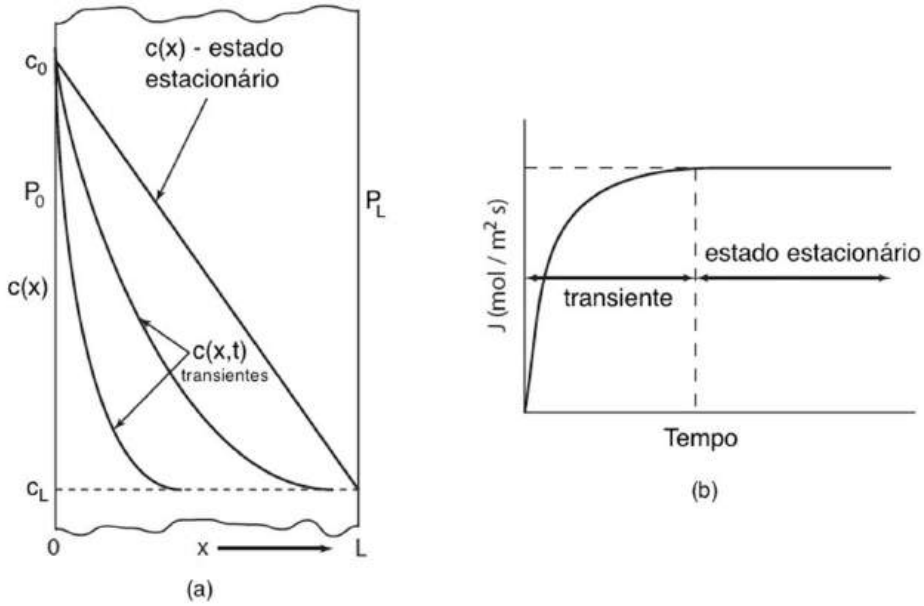


Fig.4.7- a) Perfil de concentração obtido pela difusão através da parede de uma placa com concentração c_0 determinada pela pressão interna P_0 e c_L determinada pela pressão externa P_L; b) fluxo através da parede em função do tempo mostrando o aumento do fluxo durante o período transiente e um fluxo constante durante o estado estacionário. Adaptada da Ref. 4.4.

Das equações (4.4 e 4.10) tem-se fluxo no estado estacionário:

$$J = -D\frac{dc}{dx} = -D\frac{c_L - c_0}{L} = D\frac{c_0 - c_L}{L} \tag{4.11}$$

Uma aplicação da difusão no estado estacionário é a purificação do hidrogênio, ou seja, a separação de hidrogênio de mistura de gases por meio da permeação do hidrogênio em uma lâmina de paládio (Pd). O Pd possui a habilidade de dissociar o hidrogênio da forma molecular em sua estrutura cristalina. A permeação do hidrogênio através de uma lâmina de Pd é um processo complexo e ocorre do lado de maior pressão para o de menor pressão

parcial de hidrogênio. O processo consiste na adsorção e dissociação das moléculas de hidrogênio, seguido da difusão atômica do hidrogênio através da rede cristalina do Pd, sua recombinação no lado de menor pressão e a dessorção das moléculas de hidrogênio.

Exemplo 4.1

Uma mistura gasosa contendo H_2, N_2, O_2 e vapor d'água é pressurizada a 600ºC contra uma lâmina de 6mm de espessura de paládio, cuja área é 0,25m^2. O coeficiente de difusão do hidrogênio (atômico) no paládio é D(600ºC)=1,7x10^{-8}m^2/s e as concentrações de H_2 no lado da placa de alta e baixa pressão são 2,0 e 0,4kg/m^3 (kg de hidrogênio por m^3 de paládio), respectivamente. A difusão acontece no estado estacionário. O hidrogênio é purificado por difundir-se mais rapidamente que os demais gases, atingindo a outra face da lâmina que é mantida sob pressão atmosférica. Calcular o fluxo de difusão do hidrogênio em kg/h.

A concentração sendo dada em kg/m^3 implica que o fluxo de hidrogênio é expresso em kg/m^{2}s, isto é, massa de hidrogênio por unidade de área e tempo. Usando equação (4.11) e pondo c_0=2,0kg/m^3, c_L=0,4kg/m^3, A=0,25m^2 e L=6,0x10^{-3}m, tem-se:

$$J = D\frac{c_0 - c_L}{L} \quad e \quad J = \frac{1}{A}\frac{dm}{dt} \quad \Rightarrow \quad \frac{dm}{dt} = AD\frac{c_0 - c_L}{L}$$

$$\frac{dm}{dt} = 1{,}13x10^{-6}\,kg/s = 4{,}1x10^{-3}\,kg/h$$

Exemplo 4.2

Uma camada de 0,05cm de MgO é depositada entre placas quadradas com 2cm de aresta de níquel e tântalo, para fornecer uma barreira de difusão e evitar reações químicas entre os dois metais (Fig.4.8). A 1400°C íons de Ni são criados e se difundem através do MgO para o tântalo. Determine o número de íons de níquel que cruzam a interface Ni/MgO por segundo e a taxa de redução da camada de Ni, supondo estado estacionário de difusão. O coeficiente de difusão do Ni em MgO é 9x10^{-12}cm^2/s e o parâmetro de rede do Ni a 1400°C, cuja estrutura cristalina é CFC (4 átomos por célula unitária), é 3,6x10^{-8}cm.

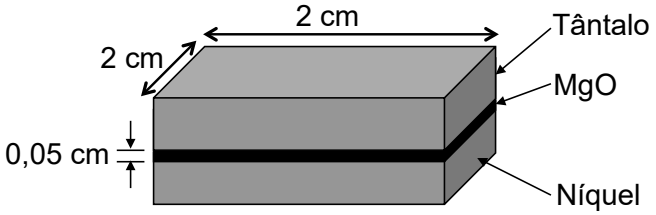


Fig.4.8- Sistema constituído de uma camada de MgO entre as placas de Ni e Ta.

Na interface Ni/MgO tem-se 100% de Ni e a concentração em número de íons/cm^3 é:

$$c_{Ni} = \frac{4\ \text{íons Ni / célula unitária}}{\left(3{,}6x10^{-8}\right)^3\ cm^3} = 8{,}57x10^{22}\ \text{íons} / cm^3$$

A concentração de Ni na interface Ta/MgO é 0%. Logo, o gradiente de concentração de Ni através da camada de MgO vale:

$$\frac{\Delta c_{Ni}}{\Delta x} = \frac{0 - 8{,}57x10^{22}}{0{,}05} = -1{,}71x10^{24}\ \text{íons de Ni} / cm^4$$

O fluxo de Ni através da cerâmica (MgO) é:

$$J = -D\frac{\Delta c_{Ni}}{\Delta x} = 1{,}54x10^{13}\ \text{íons de Ni} / cm^2 s$$

Número total de íons de níquel cruzando a interface por segundo é:

$$N_{Ni} = JxA = 1{,}54x10^{13}\ x2^2 = 6{,}17x10^{13}\ \text{íons} / s$$

Conhecendo o volume de íons de Ni removidos por unidade de tempo (V_{Ni}) da interface Ni/MgO, pode-se determinar a taxa de redução da camada de Ni:

$$V_{Ni} = \frac{N_{Ni}}{c_{Ni}} = \frac{6{,}17x10^{13}\ \text{íons Ni} / s}{8{,}57x10^{22}\ \text{íons Ni} / cm^3} = 0{,}72x10^{-9}\ cm^3 / s$$

$$tx = \frac{V_{Ni}}{A} = \frac{0{,}72x10^{-9}\ cm^3 / s}{4cm^2} = 1{,}8x10^{-10}\ cm / s$$

O intervalo de tempo para a espessura do Ni reduza de 1μm será de ≈154h.

b) Difusão de gás em polímeros

Muitos polímeros são usados como membranas para separar gases em misturas ou para remover impurezas em gases. Além disso, os polímeros têm aplicações na indústria de embalagem para alimentos e uma característica importante a se considerar é a propriedade de barreira ou permeabilidade, que irá influenciar diretamente na efetividade da conservação do alimento; quanto menor a permeabilidade maior é a barreira do polímero contra o vapor de água, gases e substâncias orgânicas. Os gases difundem nos polímeros como moléculas e suas concentrações dependem da pressão do gás:

$$c = P S_{ol} \tag{4.12}$$

onde c é concentração, P é a pressão e S_{ol} é coeficiente de solubilidade do permeante no polímero. Substituindo a equação (4.12) na equação (4.11):

$$J = D S_{ol} \frac{P_0 - P_L}{L} = \wp \frac{P_0 - P_L}{L} \tag{4.13}$$

O produto de D por S_{ol} é chamado de **coeficiente de permeabilidade** ($\wp$).

O coeficiente de difusão (D) caracteriza a mobilidade das moléculas de gás dissolvidas e o coeficiente de solubilidade (S_{ol}) caracteriza a afinidade entre o material polimérico e o gás de difusão; S_{ol} é uma propriedade termodinâmica do sistema gás-polímero. O coeficiente de permeabilidade representa a facilidade com que um gás permeia através de um polímero quando submetido a um gradiente de pressão. A permeabilidade de um componente em um determinado polímero é o resultado das etapas de sorção (adsorção e absorção ocorrendo simultaneamente), difusão e dessorção através da membrana. Se um fluxo é medido com uma diferença de pressão através de uma membrana de um polímero, obtém-se o coeficiente de permeabilidade e raramente os valores de S_{ol} e D são separados.

Embora a estrutura química de um polímero possa ser considerada como o fator predominante que controla a magnitude do coeficiente de permeabilidade, ele também varia com a morfologia do polímero e depende de muitos fatores físicos, tais como: densidade, cristalinidade e orientação.

No sistema internacional de unidades (SI), o coeficiente de permeabilidade é expresso em $kg.m^{-1}s^{-1}Pa^{-1}$ ou $mol.m^{-1}s^{-1}Pa^{-1}$. A ASTM (American Society for Testing and Materials) recomenda o uso da unidade Barrer (B) para o coeficiente de permeabilidade, em que a quantidade de permeante em volume é expressa em $10^{-10}cm^3$ (medida do volume na CNTP: 273K, 1Pa), a espessura em cm, a área em cm^2, o tempo em s^{-1} e a queda de pressão em $cmHg^{-1}$. O valor do coeficiente de permeabilidade em sistema gás-polímero varia de 10^{-4} a 10^4Barrer.

4.3.4 2ª lei de Fick

O movimento atômico em condições estacionárias não é comum em materiais sólidos. A difusão ocorre em regime transiente, em que a concentração do componente durante a difusão varia com a posição e o tempo, c(x,t). No regime transiente, a 1ª lei de Fick continua válida, mas não é uma forma conveniente de uso. Contudo, a equação diferencial fundamental da difusão em um **meio isotrópico** no transiente pode ser deduzida da 1ª lei de Fick. A equação diferencial é denominada de 2ª lei de Fick.

Seja um elemento de volume na forma de um paralelepípedo retangular, cujos lados são paralelos aos eixos de um sistema cartesiano de coordenadas, de arestas iguais a dx, dy e dz (Fig.4.9). Existe um fluxo de átomos de um dado componente nas direções x, y e z, ocorrendo em regime transiente, ou seja, o fluxo de átomos não é constante. Ocorrerá um acúmulo ou perda de átomos dentro do volume elementar e isso significa que em um intervalo de tempo infinitesimal, **dt**, o fluxo de átomos que entra no volume é maior ou menor que o fluxo de

átomos que sai do volume.

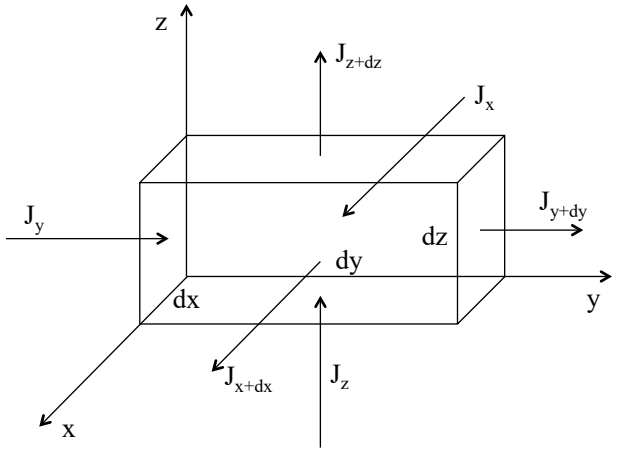


Fig.4.9- Volume elementar mostrando os fluxos do componente nas direções x, y e z.

O balanço de massa em termos do número de mols do componente é: "*o número de mols do componente armazenado no volume por unidade de tempo é igual à diferença entre o número de mols do componente que entra no volume por unidade de tempo e o número de mols do componente que sai do volume por unidade de tempo*".

Sendo a concentração dada em mol/m^3, o número de mols do componente armazenado no volume dV=dx.dy.dz por unidade de tempo vale:

$$\frac{\partial c}{\partial t} dx\, dy\, dz \tag{4.14}$$

onde $\partial c/\partial t$ é a taxa de variação da concentração do componente por unidade de volume.

Considerando inicialmente a direção **x**, o número de mols do componente que entra no volume através da face dA_x=dy.dz (direção +x) por unidade de tempo ($n_{e,x}$) vale:

$$n_{e,x} = J_x dA_x = J_x dy\, dz \tag{4.15}$$

onde J_x é o fluxo do componente através da área dA_x (perpendicular a direção x) expressa em número de mols por unidade de área e tempo. O número de mols do componente que sai do volume através da área dA_x=dy.dz (em x+dx) por unidade de tempo ($n_{s,x}$) é:

$$n_{s,x} = J_{x+dx} dA_x = J_{x+dx} dy\, dz \tag{4.16}$$

Como o fluxo varia continuamente no intervalo x a x+dx:

$$J_{x+dx} = J_x + \frac{\partial J_x}{\partial x} dx \tag{4.17}$$

Logo, o número de mols do componente armazenado no volume por unidade de tempo associado apenas ao fluxo na direção **x** ($n_{a,x}$) vale:

$$n_{a,x} = n_{e,x} - n_{s,x} = -\frac{\partial J_x}{\partial x} dx\, dy\, dz \tag{4.18}$$

De forma análoga, o número de mols do componente armazenado no volume por unidade de tempo associado aos fluxos nas direções **y** ($n_{a,y}$) e **z** ($n_{a,z}$) vale:

$$n_{a,y} = -\frac{\partial J_y}{\partial y} dx\, dy\, dz \quad \text{e} \quad n_{a,z} = -\frac{\partial J_z}{\partial z} dx\, dy\, dz \tag{4.19}$$

O número de mols do componente no volume (dV) por unidade de tempo, n_a, é soma de $n_{a,x}$, $n_{a,y}$ e $n_{a,z}$. Das equações (4.18) e (4,19):

$$n_a = -\left(\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z}\right) dx\, dy\, dz \tag{4.20}$$

Igualando as equações (4.14) e (4.20):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\left(\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z}\right) \tag{4.21}$$

O segundo membro da equação (4.21) é o divergente do vetor fluxo:

$$\vec{J} = J_x \hat{i} + J_y \hat{j} + J_z \hat{k} \quad \text{e} \quad \vec{\nabla}.\vec{J} = \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} \tag{4.22}$$

onde $\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial x}\hat{i} + \frac{\partial}{\partial y}\hat{j} + \frac{\partial}{\partial z}\hat{k}$ é um operador diferencial.

A equação (4.21) torna-se:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\nabla}.\vec{J} \tag{4.23}$$

que é a **equação da continuidade ou conservação da massa**.

Substituindo a equação (4.5), 1ª lei de Fick, na equação (4.23), tem-se:

$$\frac{\partial c(\vec{r},t)}{\partial t} = \vec{\nabla}.\left[D\vec{\nabla}c(\vec{r},t)\right] \tag{4.24}$$

que é a equação diferencial da difusão ou **2ª lei de Fick**. Se D não varia com a posição, a equação pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial c(\vec{r},t)}{\partial t} = D\nabla^2 c(\vec{r},t) = D\left[\frac{\partial^2 c(\vec{r},t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c(\vec{r},t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c(\vec{r},t)}{\partial z^2}\right] \tag{4.25}$$

onde $\nabla^2 c$ é o laplaciano de **c**. Esta é uma equação diferencial parcial de segunda ordem em coordenadas cartesianas.

Em **uma dimensão** (direção x), a equação (4.25) torna-se:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D\left[\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}\right] \tag{4.26}$$

No regime estacionário a concentração não varia como tempo, ou seja, c(x,t)=c(x):

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D\left[\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}\right] = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2 c(x)}{dx^2} = 0 \tag{4.27}$$

A integração da equação (4.27) mostra que o gradiente de concentração é constante e que a concentração é uma função linear da posição, isto é, c(x)=A+Bx, onde A e B são constantes.

4.3.5 Soluções e aplicações da equação da difusão

Soluções da 2ª lei de Fick são necessárias e importantes em muitos problemas de Ciência e Engenharia de Materiais, quando precisa-se conhecer a concentração como uma função da posição e do tempo, c(x,t), da espécie que está difundido. Em **uma dimensão**, a solução da equação (4.26) depende das condições de contorno e inicial, as quais são necessárias para resolver um dado problema de difusão. Algumas soluções de importância prática serão analisadas neste item.

As condições de contorno podem ser finita, semi-infinita ou infinita. Uma importante diferença entre elas é que na condição de contorno finita o sistema eventualmente alcança o estado estacionário ou de equilíbrio. Em contraste, as condições de contorno infinita e semi-infinita impendem o sistema de atingir fluxos ou concentrações invariantes com o tempo.

a) Sistema finito. Homogeneização da concentração de soluto

A homogeneização é um processo importante em Ciência e Engenharia de Materiais e envolve os casos em que a concentração do soluto varia ao longo da peça fundida, ou seja, a peça apresenta uma heterogeneidade na concentração do soluto. Essa heterogeneidade é resultado da segregação do soluto dentro dos grãos no processo de solidificação de uma liga metálica, denominada de microssegregação. Pode também ocorrer a segregação causada pela continua rejeição de soluto para o líquido durante a solidificação, a macrossegregação, que ocorre ao longo da peça.

O processo de solidificação é ilustrado na Fig.4.10 por meio de um diagrama de fases isomorfo binário, com componentes A e B. Quando a liga de composição química **c** é resfriada a uma taxa muito lenta, o processo de solidificação ocorre de forma lenta o suficiente para possibilitar os movimentos atômicos, por difusão, necessários para que toda a fase sólida já formada e toda a fase líquida remanescente atinjam as composições de

equilíbrio na temperatura em que se encontram. A composição do líquido segue a linha *liquidus* e composição da fase sólida segue a linha *solidus*. Ao completar a solidificação a microestrutura apresenta uma estrutura de grãos com composição uniforme, sem gradiente de concentração. Em condições de resfriamento muito lento a liga inicia sua solidificação à temperatura *liquidus* (T_L) e termina quando atinge a temperatura *solidus* (T_S).

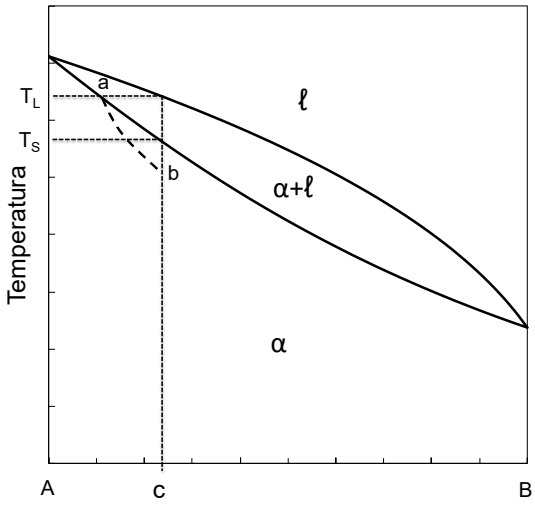


Fig.4.10- Diagrama de fases binário isomorfo com componentes A e B. Composição da fase sólida no resfriamento fora do equilíbrio segue a curva ($\widehat{ab}$).

Contudo, um resfriamento muito lento é impraticável e taxas de resfriamento mais realísticas não permitem um tempo adequado para que a difusão na fase sólida uniformize a composição nessa fase; a composição química não segue a linha *solidus* no diagrama de fases. A fase sólida forma-se com teores crescentes de soluto à medida que a temperatura diminui, sem a sua homogeneização por difusão, pois a difusividade do soluto é muito pequena, induzindo a um gradiente de concentração do soluto no sólido formado. Isso resulta em uma composição média do sólido que segue a linha tracejada ($\widehat{ab}$) (Fig.4.10). A microestrutura apresentará grãos com gradiente de composição química (Fig.4.11), ou seja, a distribuição dos componentes A e B nos grãos não é homogênea, o que caracteriza a segregação (normalmente não é observada por meio da microscopia ótica). A variação espacial em composição está associada ao tamanho dos grãos (λ – distância da heterogeneidade).

Variações de concentração espacial podem ocorrer se o sólido cristalino é um metal, uma cerâmica ou um polímero, sendo o fenômeno mais importante nos metais, pois quase todos os metais passam pelo processo de fusão e solidificação em algum estágio de sua produção.

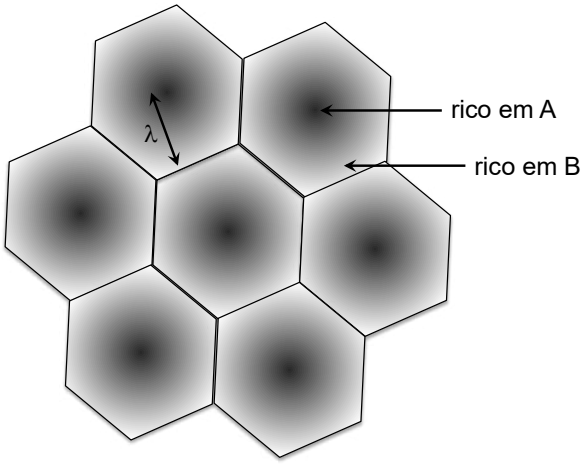


Fig.4.11- Desenho esquemático de uma microestrutura mostrando grãos com gradiente de composição. A variação espacial em composição é essencialmente o tamanho dos grãos (λ). Adaptada da Ref. 4.4.

Para se obter uma solução analítica da equação diferencial da difusão, para o caso da homogeneização da concentração de soluto, considera-se que a concentração inicial (t=0) de soluto tem uma variação senoidal com a distância em uma barra, como mostrado na Fig.4.12:

$$c(x,0) = c_0 + \beta_0 \text{sen}\frac{\pi x}{\lambda} \tag{4.28}$$

onde c_0 é a concentração média de soluto na amostra, β_0 é a amplitude do perfil de concentração inicial e λ é a distância da heterogeneidade. Em casos mais gerais e reais a distribuição inicial deve ser descrita pela superposição de várias senoides com valores diferentes de λ e β_0. A amplitude β_0 pode ser determinada aplicando os valores de x=0 e x=λ/2 à equação (4.28):

$$c(0,0) = c_0 \quad c(\lambda/2,0) = c_{max} = c_0 + \beta_0 \quad \Rightarrow \quad \beta_0 = c_{max} - c_0 \tag{4.29}$$

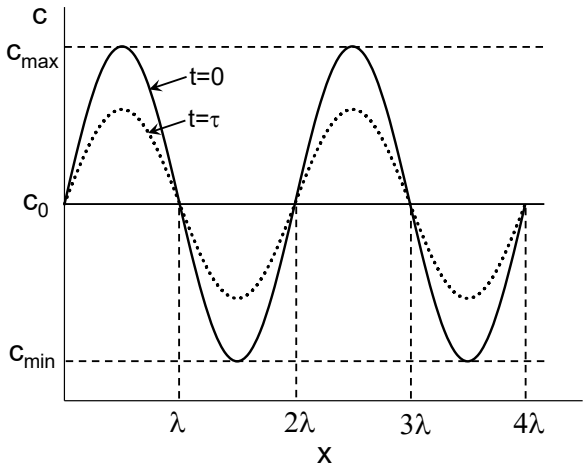


Fig.4.12- Distribuição senoidal da concentração de soluto em uma peça fundida no instante t=0 e no instante posterior t=τ a uma alta temperatura.

Observa-se na Fig.4.12 que a concentração de soluto é máxima nos pontos em que x é igual a $\lambda/2$, $5\lambda/2$ etc., c_0 nos pontos em que x é igual a 0, λ, 2λ, etc., e mínima em x igual a $3\lambda/2$, $7\lambda/2$ etc. Em altas temperaturas, devido ao gradiente de concentração de soluto, ocorrerá a difusão de soluto para fora das regiões da peça situadas nos intervalos: $0<x<\lambda$, $2\lambda<x<3\lambda$ etc., para dentro das regiões situadas nos intervalos: $\lambda<x<2\lambda$, $3\lambda<x<4\lambda$ etc. Decorrido um intervalo de τ, o perfil de concentração do soluto muda em relação ao inicial, ocorrendo uma redução na amplitude do perfil de concentração, β. Para um tempo suficientemente longo a amplitude do perfil de concentração aproxima-se de zero e a concentração de soluto em toda a barra tende ao valor c_0.

Denominando de D o coeficiente de difusão do soluto, a possível solução da equação diferencial de difusão unidirecional (4.26) para o problema de homogeneização é:

$$c(x,t) = c_0 + \beta_0 \operatorname{sen}\frac{\pi x}{\lambda}\exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{\lambda^2}\right) \tag{4.30}$$

Substituindo a equação (4.29) na equação (4.30):

$$c(x,t) = c_0 + \left(c_{max} - c_0\right)\operatorname{sen}\frac{\pi x}{\lambda}\exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{\lambda^2}\right) \tag{4.31}$$

Denominando de τ o tempo de relaxação, que é o intervalo de tempo para que a amplitude do perfil de concentração se reduza a 1/e do seu valor inicial β_0, tem-se para $x= \lambda/2$:

$$\beta = c(\lambda/2,\tau) - c_0 = c_0 + \left(c_{max} - c_0\right)\operatorname{sen}\frac{\pi\lambda}{2\lambda}\exp\left(-\frac{D\pi^2\tau}{\lambda^2}\right) - c_0$$

$$\beta = \left(c_{max} - c_0\right)\exp\left(-\frac{D\pi^2\tau}{\lambda^2}\right) \quad \Rightarrow \quad \beta = \beta_0\exp\left(-\frac{D\pi^2\tau}{\lambda^2}\right) \tag{4.32}$$

Pondo $\beta=(1/e)\beta_0$ na equação (4.32):

$$\beta = \frac{1}{e}\beta_0 = \beta_0\exp\left(-\frac{D\pi^2\tau}{\lambda^2}\right)$$

$$\tau = \frac{\lambda^2}{D\pi^2} \quad \text{e} \quad \beta = \beta_0\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{4.33}$$

A amplitude do perfil de concentração diminui exponencialmente com o tempo. O tempo de relaxação é inversamente proporcional ao coeficiente de difusão do soluto. Uma maior temperatura no processo de homogeneização (tratamento térmico de recozimento) acarreta uma maior difusividade do soluto e um menor tempo de relaxação. Assim, o processo de homogeneização pode ser acelerado aumentando a temperatura do processo.

b) Sistema semi-infinito. Difusão com concentração superficial de soluto constante

Uma solução da segunda lei de Fick importante na prática é a de uma barra semi-infinita, em que a concentração do soluto na superfície, **cs**, é mantida constante durante a difusão. Assume-se também que os átomos do soluto presentes no interior do sólido, antes do processo de difusão, estão uniformemente distribuídos com concentração c_0. Sob o gradiente de concentração ocorre a difusão unidirecional do soluto para o interior da barra.

Uma barra sólida é considerada semi-infinita se nenhum dos átomos em difusão é capaz de atingir a extremidade oposta da barra durante o tempo do processo da difusão. Na prática, uma barra de comprimento L pode ser considerada semi-infinita quando $L>10(Dt)^{1/2}$, onde D é o coeficiente de difusão do soluto no sólido e **t** é o tempo de difusão.

A equação que será obtida tem aplicações tecnológicas importantes, tais como: - difusão do C no aço (cementação ou carbonetação); - difusão de um gás, como o hidrogênio, em uma peça espessa de polímero; a difusão de ^{18}O no óxido de alumínio (Al_2O_3); - difusão do B no Si em baixas concentrações (ordem de ppm, partes por milhão).

Por exemplo, a **cementação** de aços (liga Fe-C e outros elementos) de baixo teor de carbono (<0,25% em peso) visa aumentar a quantidade de C na camada externa na peça, tornando essa camada mais dura e mais resistente ao desgaste. Esse processo deve ser feito por meio do recozimento da peça na faixa de temperatura de 850 a 950ºC, onde a fase estável na peça de aço é a austenita (solução sólida de carbono no ferro CFC; austenita tem uma maior solubilidade de carbono do que a ferrita). Normalmente utiliza-se uma atmosfera de composição controlada contendo uma mistura de gases, tais como: CO_2, CO, CH_4 (metano), C_2H_6 (etano), que manterá a composição na superfície da peça constante (c_S=0,8 a 1,0% em peso de C), por meio do controle das quantidades dos gases na mistura.

Perfis de concentração do soluto em uma barra sólida, c(x,t), são mostrados na Fig.4.13 para diferentes de tempos de difusão a uma dada temperatura, associados ao processo de difusão do soluto na barra, cuja concentração é mantida constante na superfície da barra. Quando maior o tempo de difusão maior é a penetração de soluto na barra.

Para o sistema semi-infinito com concentração superficial de soluto constante, a condição inicial é: $c(x,0)=c_0$ e as condições de contorno são: $c(x=0,t)=c_S$ e $c(x=\infty,t)=c_0$.

Se D é o coeficiente de difusão do soluto na barra, a solução da equação diferencial de difusão (4.26) para o sistema semi-infinito é:

$$c(x,t) = c_S - (c_S - c_0)\,\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \qquad (4.34)$$

onde erf(z) é a função erro de z. A função erro pode ser calculada pela equação:

$$\mathrm{erf}(z)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z \exp\left(-y^2\right)dy \tag{4.35}$$

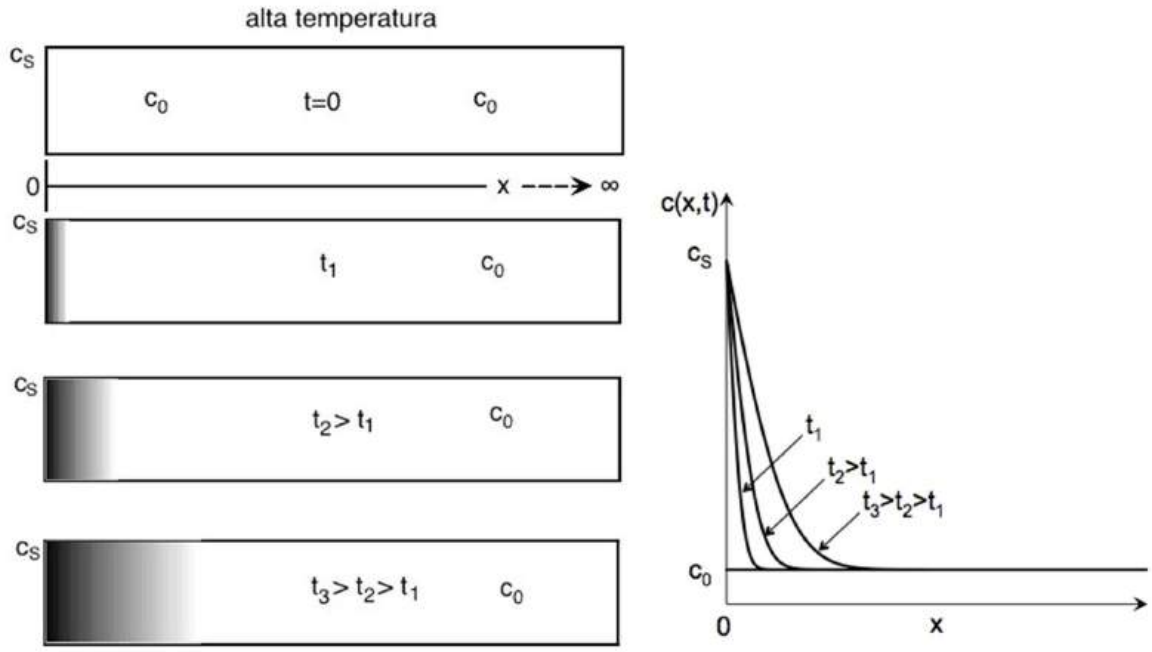


Fig.4.13- Perfis de concentração do soluto em tempos sucessivos para a difusão em uma barra com concentração fixa na superfície e condição de contorno semi-infinita: $0 \leq x \leq \infty$.

Na Tabela 4.1 são listados alguns valores da função erro de z, erf(z), e alguns valores específicos são: erf(0)=0, erf(∞)=1, erf(-∞)=-1, erf(0,5)≈0,5.

É interessante determinar a profundidade da zona afetada pela difusão, ou seja, a **distância de penetração do soluto** em relação à superfície, calculando o valor de $\mathbf{x_p}$ para o qual a concentração é a média aritmética de c_0 e c_S:

$$c\left(x_p,t\right)=\frac{c_0+c_S}{2} \tag{4.36}$$

Substituindo o valor de $c(x_p,t)$ (equação 4.36) na equação (4.34) tem-se:

$$c(x_p,t)=\left(\frac{c_0+c_S}{2}\right)=c_S-(c_S-c_0)\,\mathrm{erf}\left(\frac{x_p}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$\mathrm{erf}\left(\frac{x_p}{2\sqrt{Dt}}\right)=0{,}5 \tag{4.37}$$

A Tabela 4.1 não fornece de forma direta o valor de z para o qual a erf(z)=0,5. Pode-se determinar o valor de **z** conhecendo-se os valores dados na Tabela 4.1: erf(0,45)=0,4755 e erf(0,5)=0,5205. Por interpolação linear:

$$\frac{0,5-0,45}{z-0,45}=\frac{0,5205-0,4755}{0,5-0,4755}\Rightarrow z=0,477\approx 0,5$$

Tabela 4.1- Tabela simplificada com valores de erf(z).

z	erf (z)	z	erf (z)	z	erf (z)
0	0	0,55	0,5633	1,3	0,9340
0,025	0,0282	0,60	0,6039	1,4	0,9523
0,05	0,0564	0,65	0,6420	1,5	0,9661
0,10	0,1125	0,70	0,6778	1,6	0,9763
0,15	0,1680	0,75	0,7112	1,7	0,9838
0,20	0,2227	0,80	0,7421	1,8	0,9891
0,25	0,2763	0,85	0,7707	1,9	0,9928
0,30	0,3286	0,90	0,7970	2,0	0,9953
0,35	0,3794	0,95	0,8209	2,2	0,9981
0,40	0,4284	1,0	0,8427	2,4	0,9993
0,45	0,4755	1,1	0,8802	2,6	0,9998
0,50	0,5205	1,2	0,9103	2,8	0,9999

Da equação (4.37), o valor da distância de penetração (x_p) é:

$$\frac{x_p}{2\sqrt{Dt}}\approx 0,5 \quad\Rightarrow\quad x_p\approx\sqrt{Dt} \tag{4.38}$$

O valor de $\mathbf{x_p}$ é uma função do tempo e da temperatura, pois D=D(T). O aumento da temperatura ou do tempo de recozimento acarreta um aumento na distância de penetração (Fig.4.14).

Exemplo 4.3

Determine o tempo de cementação necessário para que a concentração de carbono alcance 0,45% em peso (ou 0,45%W) a 2mm de distância da superfície em uma barra de aço, que inicialmente contém 0,2% em peso de C. A concentração na superfície é mantida constante, 1,3% em peso de C, e o tratamento térmico é conduzido a 1000ºC. Dado o coeficiente de difusão do carbono na austenita: $D=2,3x10^{-5}exp(-148000/RT)m^2/s$.

$x=2mm=0,002m$, $c(0,002,t)=0,45\%W$, $c_0=0,2\%W$ e $c_S=1,3\%W$

Para T=1000ºC=1273K: $D=1,94x10^{-11}m^2/s$. Usando a equação (4.34) para x=0,002m:

$$c(x,t)=c_S-(c_S-c_0)\,erf\left(x/2\sqrt{Dt}\right)\quad\Rightarrow\quad 0,45=1,3-(1,3-0,2)\,erf\left[0,002\Big/\left(2\sqrt{1,94x10^{-11}t}\right)\right]$$

$$erf\left(227,04/\sqrt{t}\right)=0,773$$

Utilizando os dados da Tabela 4.1: erf(0,85)=0,7703 e erf(0,90)=0,7970. Por interpolação linear o valor de z para a erf(z)=0,773 vale:

$$\frac{0,90-0,85}{z-0,85}=\frac{0,7970-0,7707}{0,773-0,7707}\Rightarrow z=0,854$$

O tempo de tratamento térmico para que à distância de 2mm da superfície a concentração de carbono na barra seja igual a 0,45%W é:

$$227,04t^{-1/2}=0,854 \quad \Rightarrow \quad t\approx 70679s\approx 19,6h$$

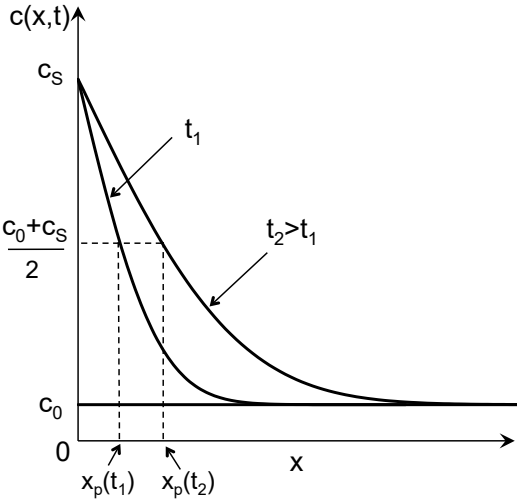


Fig.4.14- Distância de penetração do soluto em uma barra semi-infinita a uma dada temperatura e em dois tempos de difusão diferentes.

c) Sistema semi-infinito. Concentração superficial muita baixa

O caso em que a concentração de soluto na superfície da barra é reduzida a um valor muito baixo ($c_S\approx 0$) tem uma aplicação tecnológica importante, a **descarbonetação** de uma barra de aço; o carbono sob o gradiente de concentração difunde para fora da barra.

Para se determinar o perfil de concentração de carbono, c(x,t), resolve-se a equação diferencial (equação 4.26), para as condições iniciais e de contorno do processo: condição inicial $c(x,t=0)=c_0$; condições de contorno: $c(x=0,t)=0$ e $c(x=\infty,t)=c_0$ (sistema semi-infinito). Pondo $c_S=0$ na equação (4.34) tem-se:

$$c(x,t)=c_0\,\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{4.39}$$

Outra aplicação tecnológica da difusão para fora da amostra, que segue a equação (4.39), é o ***gettering*** **intrínseco** no Si que é usado em circuitos integrados. O *gettering* intrínseco é uma das técnicas utilizadas para reduzir a concentração de impurezas contaminantes da zona ativa do dispositivo eletrônico, transportando-as para regiões pré-determinadas onde não afetam o funcionamento dele. Pastilhas de Si normais têm em torno de 20ppm de oxigênio em solução sólida ($\approx 10^{18}$ átomos de oxigênio por cm^3). A altas temperaturas, onde muitos dos

passos de processamento de circuitos integrados ocorrem, o oxigênio residual precipita como pequenas partículas de SiO_2. Essas partículas, devido à diferença de volume molar, geram tensões e discordâncias no Si, que podem aprisionar as impurezas próximo à superfície onde os circuitos integrados são feitos. Portanto, o *gettering* intrínseco envolve um tratamento térmico inicial a alta temperatura, ≈1200ºC, em gás inerte para permitir que o oxigênio dissolvido próximo a superfície difunda para fora da amostra, reduzindo a sua concentração para um valor abaixo de 12ppm ($\approx 6x10^{17} cm^{-3}$) e inibindo os precipitados (SiO_2) de se formarem na zona ativa.

Exemplo 4.4

O tempo difusão do oxigênio para fora da superfície a 1200ºC deve resultar em uma zona livre de precipitados em torno de 20μm; a concentração de oxigênio deve ser abaixo de 12ppm nessa zona. Na Fig.4.15 são os mostrados os perfis de difusão do oxigênio para fora da superfície do Si para diferentes tempos de difusão. Usando a equação (4.39) pode-se estimar o tempo de difusão para x=20μm, conhecendo o coeficiente de difusão do oxigênio no Si: $D=7x10^{-6}exp(-235460/RT)m^2/s$ e que c_0=20ppm e c(20μm,t)=12ppm.

$$D(1200^{o}C) = 3{,}12x10^{-14}\, m^2/s \;\Rightarrow\; c(20\mu m,t) = c_0\, erf\left[20x10^{-6} \Big/ \left(2x\sqrt{3{,}12x10^{-14}}\sqrt{t}\right)\right]$$

$$\frac{c(20\mu m,t)}{c_0} = \frac{12}{20} = 0{,}6 = erf\left(\frac{56{,}6}{\sqrt{t}}\right) \;\Rightarrow\; \frac{56{,}6}{\sqrt{t}} \approx 0{,}6 \;\Rightarrow\; t \approx 8900s \;\; ou \;\; t \approx 2{,}5h$$

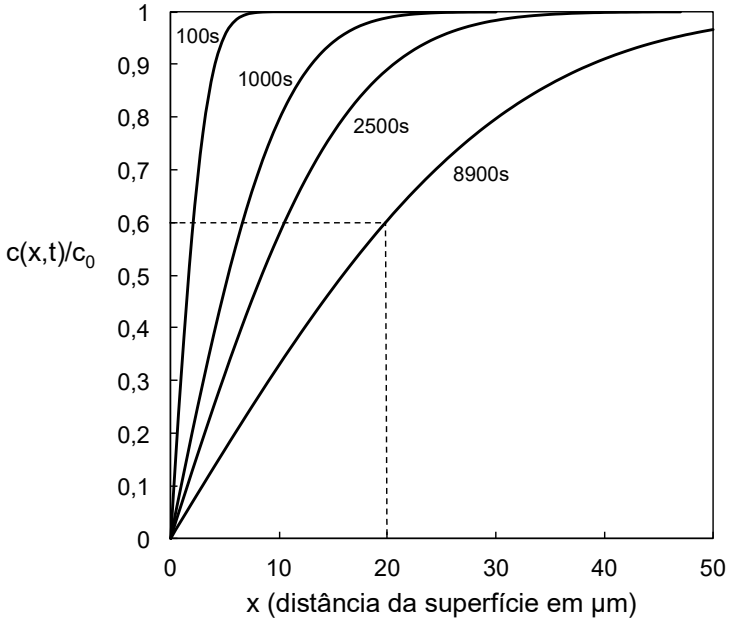


Fig.4.15- Perfis de concentração da difusão do oxigênio para fora da superfície do Si a 1200ºC; difusão de oxigênio no Si: $D=7x10^{-6}exp(-235460/RT)m^2/s$.

Observação: conhecendo a massa atômica (M=28,0885g/mol) e a densidade (ρ=2,330g/cm^3) do Si, pode-se correlacionar 20ppm de oxigênio com o número de átomos de oxigênio/cm^3:

$$\text{Número de átomos de Si: } N_{Si}=\frac{\rho N_0}{M}=\frac{2{,}330\times 6{,}022\times 10^{23}}{28{,}0855}=5\times 10^{22}\ \text{átomos/cm}^3$$

$$\text{Número de átomos de O(20ppm): } N_O=20\times 10^{-6}\times N_{Si}=10^{18}\ \text{átomos/cm}^3$$

d) Dois sistemas semi-infinitos. Difusão do soluto

Se duas barras semi-infinitas de diferentes composições do soluto, c_1 e c_2 ($c_1>c_2$), são mantidas em contato e o sistema é aquecido a uma alta temperatura, ocorrerá a difusão unidirecional do soluto sob o gradiente de concentração no sistema binário.

A condição inicial para $-\infty<x<0$ é $c(x,0)=c_1$ e para $0<x<\infty$ é $c(x,0)=c_2$. As condições de contorno são: $c(-\infty,t)=c_1$ e $c(\infty,t)=c_2$. A solução da equação diferencial da difusão em uma dimensão é:

$$c(x,t)=\frac{c_1+c_2}{2}-\frac{c_1-c_2}{2}\,\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{4.40}$$

O valor da concentração em x=0 em qualquer instante se mantém constante e é igual a:

$$c(0,t)=\frac{c_1+c_2}{2} \tag{4.41}$$

Na Fig.4.16 são mostrados os perfis de concentração em função da distância para diferentes tempos de difusão a uma dada temperatura de tratamento térmico de difusão. Observa-se nessa figura que um intervalo de tempo maior de tratamento, a uma temperatura fixa, resulta em uma diminuição da concentração de soluto próxima à junção na barra da esquerda e a um aumento da concentração de soluto próxima da junção na barra da direita.

e) Sistema com fonte finita: filme fino plano

Neste sistema um filme fino plano, constituído de isótopos radioativos ou estáveis dos átomos A (A* - traçador), é aplicado sobre uma superfície polida da amostra de A puro. A medição da taxa de autodifusão é feita a partir da curva de concentração do traçador como uma função da distância (perfil de concentração). Normalmente, o filme fino contendo o traçador é colocado entre duas barras de A puro formando um sanduíche (Fig.4.17).

Supondo que a quantidade do traçador A* é M, durante o tratamento térmico, a uma dada temperatura e tempo de difusão, o traçador se difundirá nas barras de A puro e o perfil de concentração pode ser determinado a partir de medições da radioatividade (a atividade do

traçador é proporcional a sua concentração) ou da concentração do traçador utilizando espectrometria de massa de íons secundários. A Fig.4.18 mostra perfis de concentração para vários tempos de difusão a uma dada temperatura. A condição inicial é c(x,0)=Mδ(x), onde δ(x) é a função delta de Dirac (δ(x)=0 para x≠0) e a condição de contorno é c(±∞,t)=0. A solução da equação (4.26) é:

$$c(x,t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \tag{4.42}$$

onde M é quantidade de traçador radioativo, cujo valor é:

$$M = \int_{-\infty}^{+\infty} c(x,t)\,dx \tag{4.43}$$

Se o traçador for depositado na superfície de apenas uma amostra, a difusão unidirecional ocorrerá no sentido dos x>0 e a equação (4.42) torna-se:

$$c(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \tag{4.44}$$

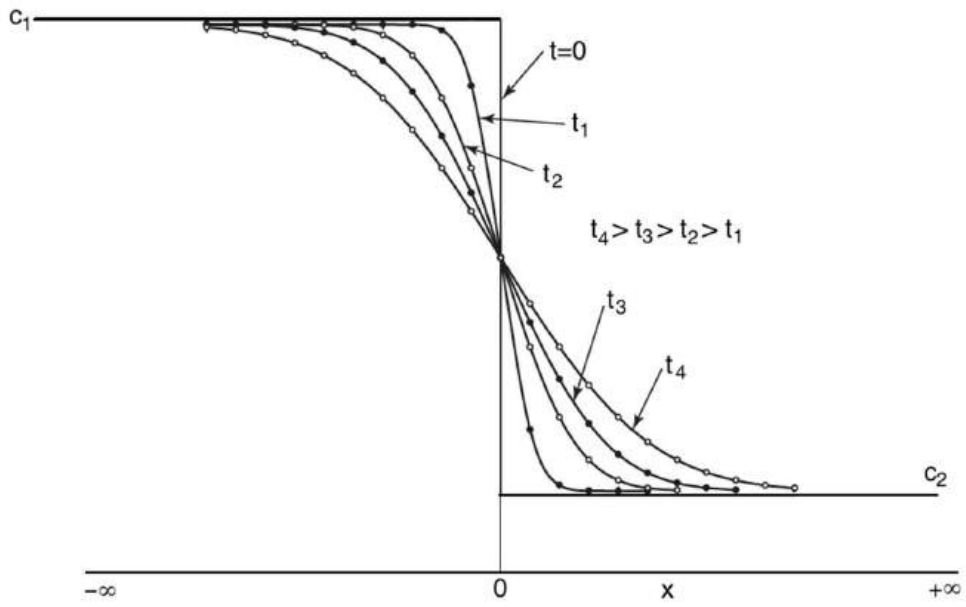


Fig.4.16- Perfis de concentração associado a difusão do soluto em duas barras semi-infinitas em contato. Adaptada da Ref. 4.4.

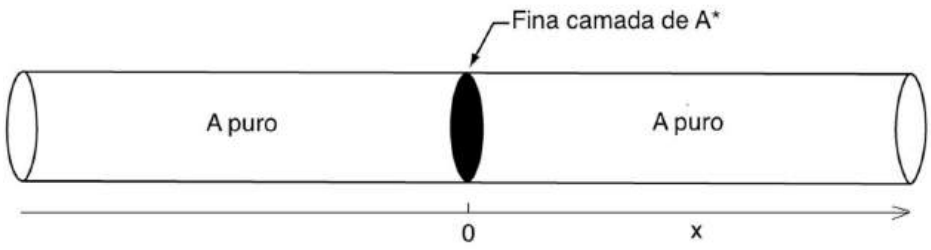


Fig.4.17- Traçador (A*) colocado entre duas barras de A puro formando um sanduiche.

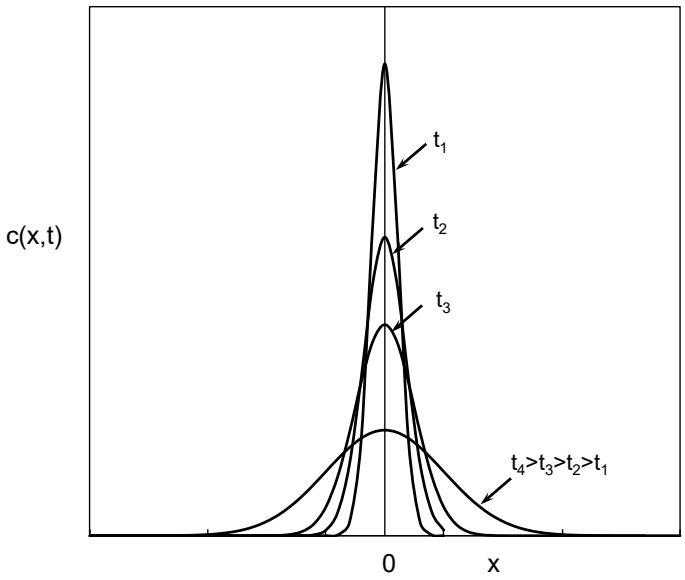


Fig.4.18- Perfis de concentração do traçador determinados por meio da medição da atividade do isótopo radioativo ou da concentração do isótopo estável.

4.4 MECANISMOS ATÔMICOS DE DIFUSÃO

A descrição fenomenológica da difusão faz uma abordagem quantitativa com base nas leis de Fick, que é bastante genérica, pois ela não se preocupa com a origem da difusão, que é o resultado de saltos individuais de átomos no retículo cristalino dos sólidos.

Em sólidos cristalinos, é possível descrever os mecanismos atômicos de difusão em termos simples, pois o retículo cristalino restringe as posições e os caminhos de difusão dos átomos, permitindo uma descrição do deslocamento de cada átomo individualmente. Isso contrasta com o gás, onde supõe-se uma distribuição e deslocamentos dos átomos aleatórios, e com os líquidos e sólidos amorfos, que não são nem realmente aleatórios e nem ordenados.

De uma perspectiva atômica, a difusão é a migração passo a passo dos átomos de determinadas posições do reticulado cristalino para outras. Para que a movimentação de átomos ocorra deve existir um espaço livre adjacente ao átomo e o átomo deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações químicas que o une a seus vizinhos, causando uma distorção transiente no reticulado durante o seu movimento para a nova posição. Essa energia é de natureza vibracional. A uma temperatura específica, uma pequena fração do número total de átomos é capaz de realizar movimento por difusão devido às magnitudes de suas energias vibracionais. Essa fração aumenta com o aumento da temperatura.

Foram propostos vários mecanismos diferentes para explicar o movimento atômico durante a difusão em sólidos cristalinos, sendo os principais: o mecanismo por lacunas (substitucional) e o mecanismo intersticial.

4.4.1 Mecanismo de difusão por lacunas

No mecanismo de difusão por lacunas ou substitucional, um átomo (da matriz ou substitucional) se desloca de uma posição normal da rede cristalina para uma lacuna adjacente (Fig.4.19). A movimentação dos átomos ocorre em um sentido e a movimentação das lacunas ocorre na mesma direção e em sentido oposto, sendo a extensão em que a difusão por lacunas pode ocorrer uma função da concentração de lacunas presentes em metais e cristais iônicos. A concentração de lacunas aumenta com a temperatura.

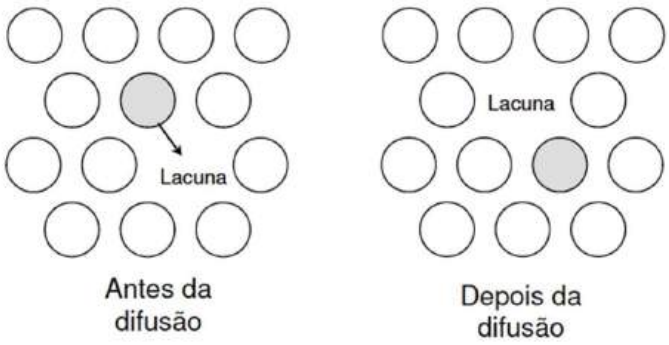


Fig.4.19- Mecanismo de difusão por lacunas ou substitucional.

4.4.2 Mecanismo de difusão intersticial

No mecanismo de difusão intersticial, os átomos em sítios intersticiais migram para posições intersticiais adjacentes não ocupadas do reticulado (Fig.4.20). Esse mecanismo é importante para a difusão de impurezas que têm raio atômico pequeno em relação ao raio dos átomos da matriz, tais como: hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio. Usualmente, a solubilidade de átomos intersticiais é pequena, o que significa que muitos sítios intersticiais estão vazios. Essa é uma das razões para se encontrar uma taxa mais alta de difusão intersticial comparada com a difusão por lacunas ou substitucional. Por exemplo, no caso do Fe-α (estrutura cristalina CCC) a 500°C a difusão dos átomos de carbono é aproximadamente 100 vezes mais rápida do que a autodifusão dos átomos de ferro.

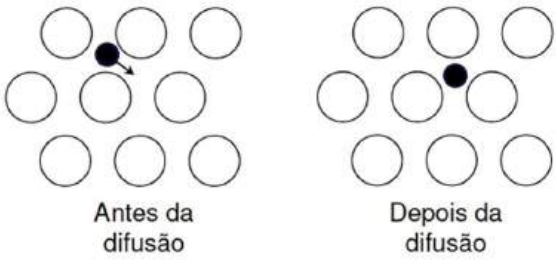


Fig.4.20- Mecanismo de difusão intersticial.

4.5 MOBILIDADE ATÔMICA E O COEFICIENTE DE DIFUSÃO

4.5.1 Definição de mobilidade atômica

Considere uma partícula esférica de massa **m** se movendo em um fluido viscoso sob a influência da gravidade, como mostrado na Fig.4.21. A partícula atingirá uma velocidade terminal (velocidade constante) em seu movimento quando as forças que agem sobre ela estão em equilíbrio: força gravitacional, $\vec{F}_g$, força de empuxo, $\vec{F}_e$, e força de arrasto ou força de atrito viscoso entre a partícula em movimento e o fluido, $\vec{F}_a$. A força de arrasto é proporcional à velocidade da partícula, $F_a = -\xi v$, onde ξ é um constante. Da 2ª lei de Newton:

$$m\vec{a} = \vec{F}_g + \vec{F}_e + \vec{F}_a \tag{4.45}$$

Agrupando-se as forças que atuam sobre a partícula, exceto a força de arrasto, $\vec{F} = \vec{F}_g + \vec{F}_e \Rightarrow F = F_g - F_e$, a projeção dos vetores na direção y de movimento da partícula resulta em:

$$ma = F - \xi v \tag{4.46}$$

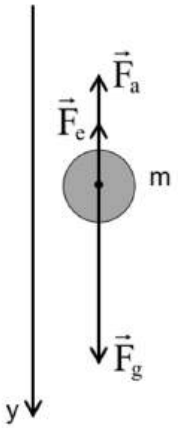


Fig.4.21- Movimento de uma partícula em um fluido viscoso sob a ação da gravidade.

Observa-se nesta equação que o aumento na velocidade da partícula em queda no meio viscoso acarreta um aumento na força de arrasto, o que diminui a aceleração da partícula. A partir de um certo instante, a força de arrasto se iguala à força F e a aceleração da partícula é nula, ou seja, a partícula passa a se mover com uma velocidade constante, denominada de velocidade terminal, v_T. Essa velocidade vale:

$$v_T = \frac{F}{\xi} \tag{4.47}$$

Define-se a mobilidade da partícula, M, pela razão entre a velocidade terminal e a força aplicada à partícula:

$$M = \frac{v_T}{F} \tag{4.48}$$

Para elétrons se movendo em um campo elétrico (E), a força é dada por F=eE, onde e = carga do elétron ($1{,}6\text{x}10^{-19}$C). A mobilidade eletrônica em sólidos (μ_e) está relacionada à velocidade de deriva (velocidade constante), v_d, e ao campo elétrico pela relação:

$$\mu_e = \frac{v_d}{E}$$

onde a unidade de E é V/m e de μ_e é $m^2V^{-1}s^{-1}$ ou AmN^{-1}.

Ao se aplicar um campo elétrico é esperado que todos os elétrons livres sejam acelerados enquanto durar este campo, dando origem a uma corrente elétrica que aumenta com tempo. No entanto isto não ocorre, a corrente elétrica atinge um valor constante no instante em que o campo é aplicado, indicando que existem forças que contrapõem esse campo. Essas forças resultam do espalhamento dos elétrons pelos defeitos no retículo cristalino, tais como: impurezas, lacunas, átomos intersticiais, discordâncias e vibrações térmicas dos átomos. Os elétrons perdem energia cinética e atingem uma velocidade constante (no sentido oposto ao campo elétrico).

De forma similar pode-se definir a **mobilidade atômica** dos átomos ou íons k como a razão entre velocidade dos átomos k e a força química que age sobre esses átomos:

$$M_k = \frac{v_k}{F_k} \tag{4.49}$$

onde M_k é a mobilidade dos átomos k, v_k é a velocidade média dos átomos k (velocidade de deriva) e F_k é a força química que age sobre os átomos k. A unidade de M_k é $mN^{-1}s^{-1}$.

4.5.2 Relação entre mobilidade atômica e difusividade

Foi sugerido por Einstein e confirmado por outros autores que a força química que age sobre o átomo ou íon em difusão é o negativo do gradiente do potencial químico (energia livre de Gibbs parcial molar), ou seja, o **gradiente do potencial químico é a força motriz para que ocorra a difusão**. Devido a esse gradiente de potencial químico, os átomos k se difundem da região de maior potencial químico para a região de menor potencial químico, buscando minimizar a energia livre de Gibbs do sistema. Similarmente, a força motriz para o transporte de cargas elétricas é o gradiente de potencial elétrico.

Como o potencial químico é dado em J/mol, para que a unidade de M_k seja $mN^{-1}s^{-1}$ deve-se dividir μ_k por N_0 (número de Avogadro). Da equação (4.49):

$$v_k = M_k F_k = -\frac{M_k}{N_0}\frac{\partial \mu_k}{\partial x} \tag{4.50}$$

Considerando os átomos k movendo-se na direção x com uma velocidade média v_k, no intervalo de tempo dt os átomos percorrem $dx=v_k dt$ e o fluxo (J_k) de átomos que atravessam a área A (perpendicular a direção x), em mol/m^{2}s, está relacionado à quantidade de átomos contidos no volume dV=Adx:

$$J_k = \frac{1}{A}\frac{dn}{dt} = \frac{dn}{Adx}\frac{dx}{dt} = \frac{dn}{dV}v_k$$
$$J_k = c_k v_k \tag{4.51}$$

onde $c_k=dn/dV$ é a concentração expressa em número de mols de k por unidade de volume.

Substituindo a equação (4.50) em (4.51) tem-se:

$$J_k = -\frac{M_k c_k}{N_0}\frac{\partial \mu_k}{\partial x} \tag{4.52}$$

Da 1ª lei de Fick (equação 4.4):

$$J_k = -D_k\frac{\partial c_k}{\partial x} = -\frac{M_k c_k}{N_0}\frac{\partial \mu_k}{\partial x}$$
$$D_k\frac{\partial c_k}{\partial x} = \frac{M_k c_k}{N_0}\frac{\partial \mu_k}{\partial x} \quad \Rightarrow \quad D_k dc_k = \frac{M_k c_k}{N_0}d\mu_k \tag{4.53}$$

O potencial químico do componente k, μ_k, é dado pela equação (2.61):

$$\mu_k = G_k^0 + RT\ln a_k = G_k^0 + RT\ln\left(\gamma_k x_k\right) \tag{4.54}$$

onde a_k, γ_k e x_k são a atividade química, coeficiente de atividade e a fração molar do componente k no sistema, respectivamente, e G_k^0 é a energia livre de Gibbs molar de k puro. O coeficiente de atividade expressa um desvio de uma solução de seu comportamento ideal e, em geral, depende da concentração dos componentes na solução.

Substituindo a equação (4.54) na equação (4.53):

$$D_k dc_k = \frac{M_k c_k}{N_0}d\left[G_k^0 + RT\ln\left(\gamma_k x_k\right)\right] = \frac{M_k c_k}{N_0}RT\,d\left[\ln\left(\gamma_k x_k\right)\right]$$
$$D_k dc_k = M_k c_k k_B T\left(d\ln x_k + d\ln\gamma_k\right) = M_k c_k k_B T\left(1+\frac{d\ln\gamma_k}{d\ln x_k}\right)\frac{dx_k}{x_k} \tag{4.55}$$

onde $k_B=R/N_0=1{,}38\text{x}10^{-23}$J/K é a constante de Boltzmann. Denominando de V_M o volume molar da solução, a concentração (mol/m^3) e a fração molar do componente k estão relacionadas pela equação:

$$c_k = \frac{x_k}{V_M} \quad \Rightarrow \quad \frac{dc_k}{c_k} = \frac{dx_k}{x_k} \tag{4.56}$$

Das equações (4.55 e 4.56):

$$D_k dc_k = M_k c_k k_B T\left(1+\frac{d\ln\gamma_k}{d\ln x_k}\right)\frac{dc_k}{c_k} \quad \Rightarrow \quad D_k = M_k k_B T\left(1+\frac{d\ln\gamma_k}{d\ln x_k}\right) \tag{4.57}$$

O termo entre parênteses é denominado de **fator termodinâmico**. Para soluções ideais ou diluídas (γ_k é constante) a equação (4.57) torna-se:

$$D_k = M_k k_B T \tag{4.58}$$

Observa-se que a uma dada temperatura a difusividade do componente k (átomos ou íons) é proporcional à mobilidade do componente no sistema. A equação (4.58) estabelece que se o coeficiente de difusão é conhecido, as velocidades e fluxos dessas partículas sob qualquer força aplicada (mecânica, elétrica, química, magnética etc.) podem ser determinadas.

O fluxo difusional é proporcional ao gradiente de potencial químico e a 1ª lei de Fick pode ser considerada um caso especial dessa abordagem mais geral. Somente em sistemas diluídos ou soluções sólidas ideais o potencial químico é proporcional à concentração.

4.5.3 Forças motrizes externas

Além do gradiente de potencial químico, o fluxo de partículas (átomos ou íons) pode também ser causado por uma força motriz externa se presente no sistema. Tal força motriz pode fazer com que as partículas se movam com uma velocidade $\mathbf{v_d}$ e produzir uma contribuição ao fluxo, $c_k v_d$. Portanto, o fluxo de partículas em um meio isotrópico (J_k) pode ser expresso em uma dimensão como uma combinação do fluxo difusional devido ao gradiente de concentração e do fluxo devido à força motriz externa:

$$J_k = -D\frac{\partial c_k}{\partial x} + c_k v_d \tag{4.59}$$

onde c_k é a concentração de partículas (átomos ou íons) e v_d é a velocidade de deriva associada à força motriz externa. São exemplos de forças motrizes externas os fenômenos da eletromigração, em que as partículas se movem sobre gradiente de potencial elétrico, e a termomigração, em que as partículas se movem sob um gradiente de temperatura.

4.6 DIFUSÃO INTERSTICIAL

Quando o átomo de soluto é muito pequeno, comparado aos átomos de solvente, ele ocupa um dos sítios intersticiais entre os átomos do solvente. Usualmente, a concentração de átomos intersticiais é muito baixa, de modo que apenas uma pequena fração dos sítios intersticiais é ocupada. Isso significa que um átomo pode saltar do seu sítio intersticial para outro sítio intersticial vizinho (Fig.4.20), resultando na difusão intersticial.

Na abordagem atomística da difusão intersticial, procura-se estabelecer relações entre o coeficiente de difusão, introduzido nas 1ª e 2ª leis de Fick, e as quantidades: distância de salto (α) e a frequência de salto do átomo individual (Γ).

4.6.1 Relação entre a frequência de saltos e a difusividade

A difusão ocorre por saltos individuais atômicos aleatórios dentro do meio cristalino, que resultam da energia térmica dos átomos. Isso significa que o processo de difusão é ativado termicamente. Esses saltos podem ser relacionados com parâmetros macroscópicos e mensuráveis, como o fluxo de átomos e a concentração.

Suponha uma solução sólida intersticial diluída, onde os átomos da matriz (solvente A) estão arranjados em um retículo cúbico simples. O soluto intersticial B se ajusta perfeitamente nos interstícios do reticulado e, sendo a solução diluída, pode-se considerar que cada átomo intersticial tem por vizinhos seis sítios intersticiais vazios. Se a concentração do soluto intersticial B (**c**) varia na direção de x através do reticulado (Fig.4.22), os átomos de B podem se difundir através da amostra. Esse processo difusional será relacionado com os parâmetros que caracterizam os saltos aleatórios dos átomos intersticiais.

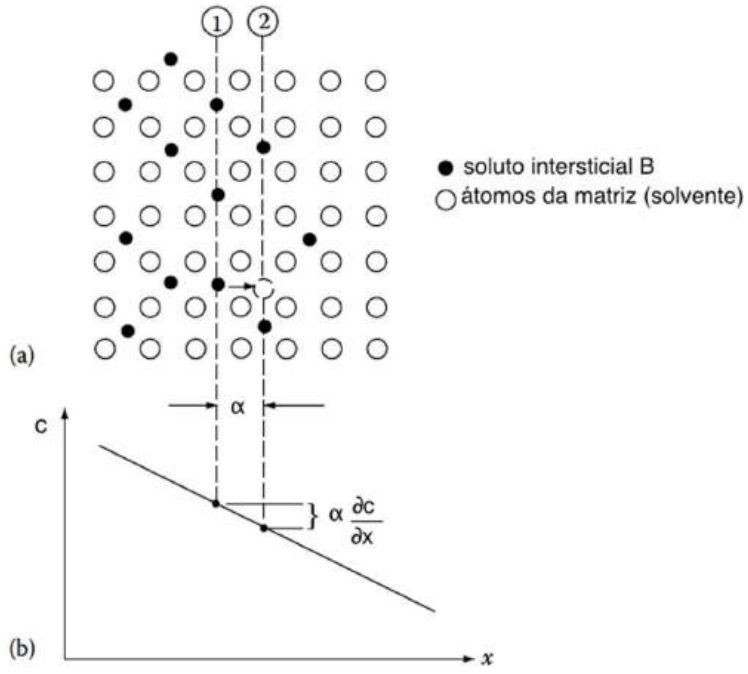


Fig.4.22 – Saltos individuais dos átomos entre dois planos atômicos distantes de α sob um gradiente de concentração. Adaptada da Ref. 4.2.

Considere um fluxo de átomos intersticiais B entre dois planos vizinhos, ① e ②, em um reticulado cristalino cúbico simples. O plano ① tem n_1 átomos/m^2 e o plano ② tem n_2

átomos/m^2, sendo $n_1>n_2$ (Fig.4.22). A frequência (Γ), com que os átomos saltam do plano ① para o plano ② e do plano ② para o plano ①, representa o número médio de saltos por segundo que o átomo realiza de um plano para o outro. Para a estrutura cúbica simples qualquer átomo tem 6 possíveis direções e sentidos de salto; os saltos são aleatórios e as direções e sentidos dos saltos são igualmente prováveis. Assim, para um intervalo de tempo infinitesimal dt, o número de átomos por m^2 que saltam do plano ① para o plano ② é $n_1\Gamma dt/6$ e o número de átomos por m^2 que saltam do plano ② para o plano ① é $n_2\Gamma dt/6$.

O fluxo líquido de átomos entre os dois planos no intervalo de tempo dt vale:

$$J\,dt = \left(n_1 - n_2\right)\frac{\Gamma dt}{6} \tag{4.60}$$

onde J.dt é o número líquido de átomos/m^2 que saltam do plano ① para o plano ②. Se $n_1=n_2$ o fluxo líquido de átomos é J=0, ou seja, não existe fluxo líquido de átomos em sistemas em que não há gradiente de concentração. Para que exista um fluxo líquido de átomos (J>0) do plano ① para o plano ② deve-se ter $n_1>n_2$, ou seja, deve existir um gradiente de concentração.

O parâmetro mensurável é a concentração do soluto B (número de átomos/m^3) e está relacionada com o número de átomos/m^2 (n_1 e n_2) e a distância entre os planos α. A concentração do soluto intersticial B na posição do plano ① é: $c_1=n_1/\alpha$ (átomos/m^3) e na posição do plano ② é: $c_2=n_2/\alpha$ (átomos/m^3). Substituindo esses valores na equação (4.60):

$$J = \left(c_1 - c_2\right)\frac{\alpha\,\Gamma}{6} \tag{4.61}$$

Como a concentração varia continuamente com a distância x e sendo α um valor muito pequeno (Fig.4.22b), tem-se:

$$c_2 = c_1 + \alpha\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) \tag{4.62}$$

Substituindo a equação (4.62) na equação (4.61):

$$J = -\frac{\alpha^2\,\Gamma}{6}\frac{\partial c}{\partial x} \tag{4.63}$$

onde J é o fluxo líquido de átomos dado pela 1ª lei de Fick e $\partial c/\partial x$ é o gradiente de concentração, sendo c=c(x,t). Definindo o coeficiente de difusão D como uma função da frequência de saltos (Γ) e da distância de salto (α), tem-se:

$$D = \frac{\alpha^2\,\Gamma}{6} \tag{4.64}$$

Observa-se que a equação (4.63) é a equação (4.4) da 1ª lei de Fick

A equação (4.64), deduzida para uma estrutura cúbica simples, também se aplica a um

átomo intersticial que difunde aleatoriamente em outros retículos cristalinos cúbicos, bastando substituir o valor correspondente da distância de salto (α). Em retículos não cúbicos a probabilidade de saltos em diferentes direções cristalográficas não é a mesma e o coeficiente de difusão varia com a direção.

O coeficiente de difusão intersticial de átomos de oxigênio no metal Nb (CCC) a 800ºC é aproximadamente $D=7x10^{-12}m^2/s$ e distância de salto pode ser considerada como $1,65x10^{-10}m$. Da equação (4.64), a frequência de saltos de átomos de oxigênio no retículo do Nb é $\Gamma=1,54x10^{9}s^{-1}$. A frequência de vibração dos átomos na retículo do Nb é $\approx 10^{13}s^{-1}$ (frequência de Debye), o que significa que somente uma pequena fração, em torno de 1 em 10^4, das vibrações atômicas resultam em um salto.

4.6.2 Temperatura e difusividade

Quando o átomo em seu sítio intersticial salta para outro sítio intersticial vizinho, esse salto é dificultado pelos átomos vizinhos e o átomo deve migrar passando entre os átomos de solvente vizinhos, ou seja, ele provoca uma pequena distorção transiente no retículo (Fig.4.23).

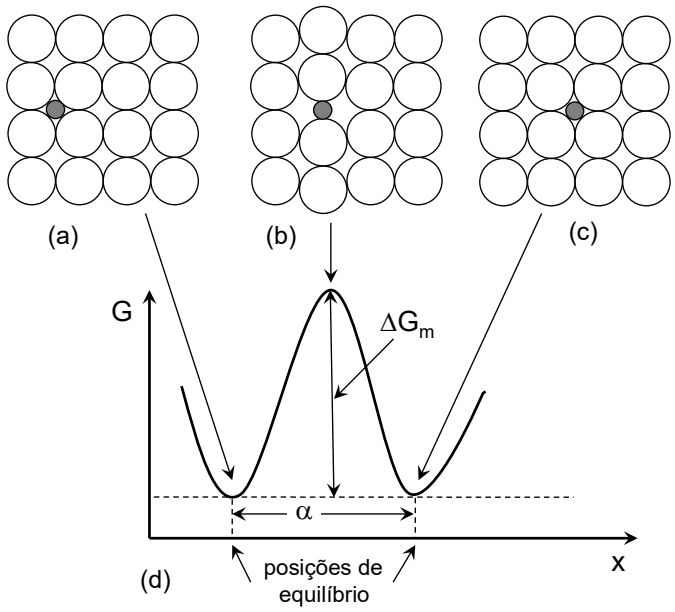


Fig.4.23- Átomo intersticial: a) e c) em posição de equilíbrio; b) na posição de máxima distorção do reticulado; d) variação da energia livre de Gibbs como uma função da posição do átomo intersticial.

Para o átomo saltar de seu sítio intersticial para outro sítio intersticial vizinho ele deverá vencer a barreira de energia oriunda dos átomos vizinhos. A energia necessária para o átomo intersticial saltar, vencendo a barreira de energia, vem da energia térmica ou energia

vibracional do átomo. A energia média vibracional por átomo é proporcional à temperatura e, desde que a frequência de vibração dos átomos praticamente independe da temperatura, um aumento de temperatura acarreta um aumento dessa energia por meio do aumento da amplitude de vibração dos átomos. Desde que o coeficiente de difusão está relacionado com a frequência de saltos dos átomos, Γ, é importante conhecer os fatores que controlam Γ e o efeito da elevação da temperatura do sistema.

As posições nos sítios intersticiais dos átomos são posições de mínima energia livre de Gibbs (Fig.4.23a,c,d). Na Fig.4.23b é mostrado o átomo intersticial na posição de mais alta energia, quando os átomos de solvente são forçados pelo átomo intersticial que se move para o interstício adjacente. O trabalho que deve ser feito nesse processo resulta em um aumento na energia livre de Gibbs molar do sistema de ΔG_m (Fig.4.23d), denominada de **energia livre de Gibbs molar de ativação** para a migração do átomo intersticial (barreira de energia).

Os átomos no reticulado vibram com uma frequência ν (frequência de Debye) em torno de sua posição de equilíbrio e estão constantemente colidindo uns com os outros, mudando sua energia de vibração. Na média, a fração de átomos com energia $\geq\Delta G_m$ é dada pela equação de Boltzmann: $\exp(-\Delta G_m/RT)$. Se o átomo vibra com uma frequência ν na direção x, ele faz ν tentativas por segundo de salto para o interstício próximo e a fração dessas tentativas que é sucesso é proporcional a $\exp(-\Delta G_m/RT)$.

Se o átomo vibra aleatoriamente no espaço tridimensional, sendo z* o número de interstícios vazios adjacentes para os quais ele pode saltar, a frequência de salto (Γ_i) é:

$$\Gamma_i = z^* \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \tag{4.65}$$

O valor de ΔG_m se relaciona com a entropia molar de ativação e a entalpia molar de ativação para a migração do átomo: $\Delta G_m=\Delta H_m-T\Delta S_m$, sendo que $\Delta H_m>>|-T\Delta S_m|$.

Substituindo a equação (4.65) na equação (4.64), bem como o valor de ΔG_m, tem-se o coeficiente de difusão intersticial em função da temperatura:

$$D_i = \frac{1}{6}\alpha^2 z^* \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) \tag{4.66}$$

onde D_i é coeficiente de difusão intersticial, z* é o número de interstícios vazios adjacentes ao átomo, ν é a frequência de vibração dos átomos no reticulado e α é a distância de salto. Pondo: $D_0^i = \frac{1}{6}\alpha^2 z^* \nu \exp\left(\Delta S_m / R\right)$ e $\Delta H_m=Q_i$ (entalpia molar de migração ou energia de ativação), tem-se a equação do tipo Arrhenius para a dependência do coeficiente de difusão

intersticial com a temperatura (equação 4.9):

$$D_i = D_0^i \exp\left(-\frac{Q_i}{RT}\right) \tag{4.67}$$

O coeficiente de difusão aumenta exponencialmente com a temperatura a uma taxa determinada pela energia de ativação e tem sido mostrado que a energia de ativação é somente dependente da barreira de energia ao movimento de átomos intersticiais de um sítio para outro.

Na Tabela 4.2 é listado os dados da difusividade de alguns elementos intersticiais (C, N e H), com seus respectivos raios atômicos, no Fe-α (estrutura cristalina CCC). Observa-se que quanto menor o diâmetro do átomo menor é a energia de ativação para a migração, ou seja, maior é difusividade. O H tem uma difusividade à temperatura de 300K de aproximadamente 12 ordens de grandeza maior que a do C no Fe-α.

Tabela 4.2- Energia de ativação e difusividade intersticial no Fe-α (CCC).

Átomo intersticial	Raio atômico (pm)	Q (kJ/mol)	D(300K) m^2/s	Ref.
H	25	6 – 7,1	$7x10^{-9}$	4.5
N	65	73	$2x10^{-20}$	4.6
C	70	80	$5x10^{-21}$	4.7

1pm=$1x10^{-12}$m Raio atômico do Fe = 140pm

Com relação a difusividade do C no Fe, é necessário considerar a fase alotrópica em que a difusão intersticial ocorre. Como o Fe-γ (estrutura cristalina CFC) tem uma estrutura mais compacta que o Fe-α (CCC), a difusividade do carbono no Fe-γ é menor que no Fe-α à mesma temperatura. A energia de ativação para a difusão intersticial do C no Fe-α é 80kJ/mol e no Fe-γ é 148kJ/mol (Ref. 4.7):

$$\begin{aligned} D_C(\text{Fe-}\alpha) &= 6{,}2x10^{-7} \exp\left(-\frac{80000}{RT}\right) m^2/s \\ D_C(\text{Fe-}\gamma) &= 2{,}3x10^{-5} \exp\left(-\frac{148000}{RT}\right) m^2/s \end{aligned} \tag{4.68}$$

onde D_C(Fe-α) é o coeficiente de difusão do C no Fe-α e D_C(Fe-γ) é o coeficiente de difusão do C no Fe-γ. A 900ºC: D_C(Fe-α)=$1{,}7x10^{-10}m^2/s$ e D_C(Fe-γ)=$5{,}9x10^{-12}m^2/s$. A solubilidade do C no Fe-α é muito menor que a solubilidade do C no Fe-γ.

Quando a concentração de soluto se torna apreciável, muitos sítios intersticiais são ocupados e os átomos de soluto interagem ou no mínimo interferem com os saltos uns dos

outros. A difusividade intersticial é, em geral, função da composição, como mostrado na Fig.4.24, cujo gráfico representa a difusão do C no Fe-γ (CFC) a 1127ºC em função da concentração de carbono expressa em % atômica.

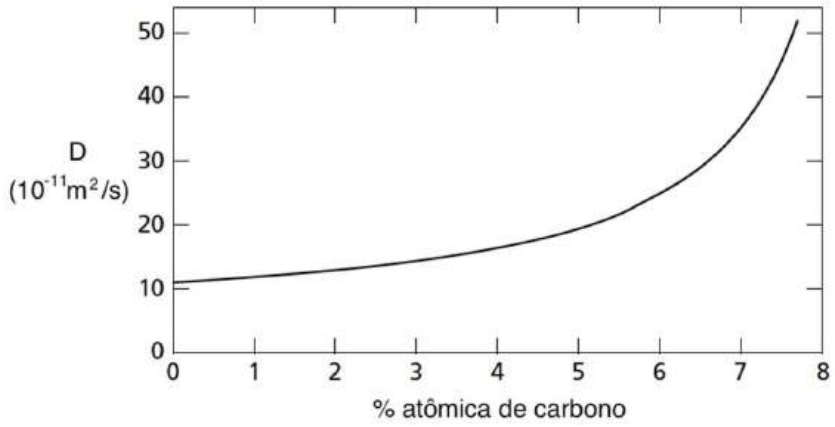


Fig.4.24- Coeficiente de difusão do C no Fe-γ (CFC) a 1127ºC em função da % atômica de carbono. Adaptada da Ref. 4.8.

4.7 DIFUSÃO SUBSTITUCIONAL

Foram propostos diferentes mecanismos para explicar a difusão substitucional, mas o mais óbvio é aquele que envolve átomos saltando para lacunas adjacentes (Fig.4.19). Kirkendall provou a existência da difusão por lacunas na maioria dos materiais metálicos por meio de um experimento simples e conclusivo, mesmo sendo pequena a fração molar de lacunas no material ($\approx 10^{-6}$ à temperatura próxima à de fusão do material).

Em um sistema binário A-B (par de difusão binário), o gradiente de potencial químico constitui a força motriz interna, e a mistura dos componentes A e B pode ser descrita pelo **coeficiente de interdifusão,** que dependente da concentração. A interdifusão se deve ao movimento difuso dos átomos A e B, que em geral têm diferentes **coeficientes de difusão intrínsecos**, diferença essa que se manifesta no efeito Kirkendall.

O caso mais simples de difusão substitucional é a autodifusão de átomos em um sólido cristalino elementar (por exemplo, um metal puro), que pode ser descrita por um modelo atômico simples similar à difusão intersticial.

4.7.1 Autodifusão em um sólido elementar

A taxa de autodifusão pode ser medida experimentalmente pela introdução de radioisótopos ou isótopos estáveis dos átomos A (A*) em A puro, aplicado na forma de um filme fino na superfície polida da amostra. A medição do coeficiente de difusão é realizada a

uma dada temperatura e em diferentes tempos de tratamento térmico, como descrito no item 4.3.5e. Como os átomos A e A* são quimicamente idênticos, suas frequências de saltos são quase sempre idênticas. O coeficiente de difusão pode ser relacionado com a frequência de saltos pela equação (4.64):

$$D_A^* = D_A = \frac{\alpha^2 \Gamma}{6} \tag{4.69}$$

onde Γ é a frequência de saltos e α é distância de salto, D_A é o coeficiente de autodifusão e D_A^* é o coeficiente de difusão do traçador. A equação (4.64) foi deduzida para a difusão intersticial, supondo que cada salto atômico não está relacionado ao salto prévio, isto é, após cada salto o átomo intersticial pode saltar para qualquer interstício vizinho com igual probabilidade. No caso da difusão do átomo traçador, essa suposição não é muito correta, pois, uma vez que o átomo tem saltado para uma lacuna, o próximo salto não é igualmente provável em todas as direções. Ao contrário, é mais provável que o salto ocorra de volta para a mesma lacuna, e tais saltos não contribuem para o fluxo difusional. Os saltos de um átomo traçador são correlacionados: $D^*=f.D_{teo}$, onde D^* é o coeficiente de difusão do átomo traçador, D_{teo} é o valor teórico para a autodifusão sem considerar a correlação e **f** é o fator de correlação. Ocorre que o fator de correlação é próximo da unidade e a medição da autodifusão é normalmente feita usando radioisótopos ou isótopos estáveis.

O salto de um átomo do seu sítio normal para uma lacuna é dificultado pelos átomos vizinhos e a sua migração passando entre os átomos vizinhos causa uma distorção transiente no retículo cristalino. As posições no retículo dos átomos substitucionais são posições de mínima energia livre de Gibbs (Fig.4.25a,c,d). O salto ocorrerá se o átomo tiver energia térmica suficiente para vencer a barreira de energia, ΔG_m, denominada de **energia livre de Gibbs molar de ativação** para a migração (Fig.4.25d).

Se o átomo vibra com uma frequência ν na direção x, ele faz ν tentativas por segundo de salto para a lacuna adjacente e a fração dessas tentativas que é sucesso é $\propto\exp(-\Delta G_m/RT)$. Esse valor depende se o sítio adjacente é uma lacuna. A probabilidade de que um sítio adjacente seja uma lacuna é dado por $z.x_V$, onde z é o número de coordenação (número de átomos vizinhos mais próximos de um átomo) e x_V é fração de lacunas (equação 3.5):

$$x_V = \exp\left(\frac{\Delta S_V}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_V}{RT}\right) \tag{4.70}$$

onde ΔH_V e ΔS_V são a entalpia molar e a entropia molar de formação de uma lacuna, respectivamente.

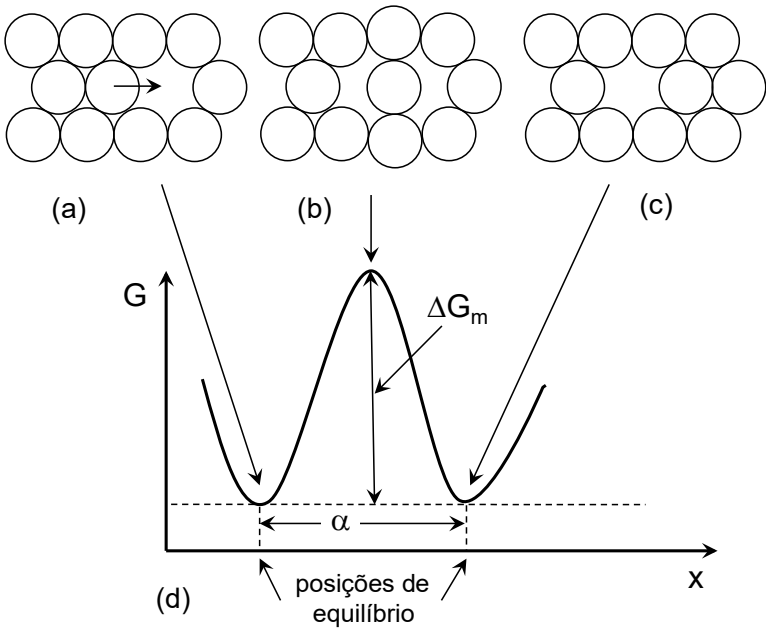


Fig.4.25- Átomo substitucional: a) e c) em posição de equilíbrio; b) na posição de máxima distorção do reticulado; d) variação da energia livre de Gibbs como uma função da posição do átomo substitucional.

Se o átomo vibra aleatoriamente no espaço tridimensional, a frequência de salto (Γ_s) é:

$$\Gamma_s = z\,\nu\,x_V \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \tag{4.71}$$

O valor de ΔG_m se relaciona com a entropia molar de ativação e a entalpia molar de ativação para a migração do átomo: $\Delta G_m=\Delta H_m-T\Delta S_m$, sendo que $\Delta H_m>>|-T\Delta S_m|$. Substituindo as equações (4.70) e (4.71) na equação (4.69), bem como o valor de ΔG_m, tem-se o coeficiente de autodifusão substitucional em função da temperatura:

$$D_s = \frac{1}{6}\alpha^2 z\,\nu \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta S_V}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_V}{RT}\right) \tag{4.72}$$

onde D_s é coeficiente de difusão substitucional, z é o número de coordenação, ν é a frequência de vibração dos átomos no reticulado ($\approx 10^{13} s^{-1}$ para a maioria dos metais) e α é a distância de salto. Pondo: $D_0^s = \frac{1}{6}\alpha^2 z\,\nu \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta S_V}{R}\right)$ e $\Delta H_m+\Delta H_v=Q_s$ (entalpia molar de ativação ou energia de ativação), tem-se a equação do tipo Arrhenius para a dependência do coeficiente de difusão substitucional com a temperatura:

$$D_s = D_0^s \exp\left(-\frac{Q_s}{RT}\right) \tag{4.73}$$

O coeficiente de difusão aumenta exponencialmente com a temperatura a uma taxa

determinada pela energia de ativação. No valor de Q_s inclui-se dois termos: a entalpia molar de migração e a entalpia molar de formação de uma lacuna.

Na Tabela 4.3 são listados dados experimentais da autodifusão substitucional de alguns metais puros à pressão de 1atm. Observa-se que para uma dada estrutura cristalina e tipo de ligação, a razão Q_s/RT_F é aproximadamente constante, isto é, a energia de ativação para a autodifusão é aproximadamente proporcional à temperatura de fusão do metal, T_F.

A correlação aproximada entre Q_s e T_F se deve ao fato de que um aumento na força de ligação interatômica faz o processo de fusão mais difícil, elevando T_F. Isso também faz a difusão mais difícil pelo aumento de ΔH_m e ΔH_V.

Tabela 4.3- Dados experimentais da autodifusão substitucional de alguns metais puros a 1atm. Valores compilados da Ref. 4.2.

Classe	Metal	T_F (K)	D_0 ($10^{-6}m^2/s$)	Q_s (kJ/mol)	Q_s/RT_F
Metais CFC	Al	933	170	142	18,3
	Cu	1356	31	200,3	17,8
	Ni	1726	190	279,7	19,5
	Fe-γ	1805*	49	284,1	18,9
Metais de transição CCC	Fe-α	1805	200	239,7	15,9
	Cr	2130	20	308,6	17,4
	V	2163	28,8	309,2	17,2
	Nb	2741	1240	439,6	19,3
Metais alcalinos CCC	K	337	31	40,8	14,6
	Na	371	24,2	43,8	14,2
	Li	454	23	55,3	14,7
Semicondutores estrutura cúbica do diamante	Ge	1211	440	324,5	32,3
	Si	1683	900000	496,0	35,5

T_F – temperatura de fusão; * temperatura de fusão do Fe-γ se o Fe-δ não se formar.

4.7.2 Difusão de lacunas

O salto de um átomo para uma lacuna pode ser considerado como se a lacuna saltasse para os sítios normalmente ocupados pelos átomos, ou seja, cada salto atômico corresponde ao salto de uma lacuna em sentido oposto (Fig.4.25a,c). Se considerarmos o movimento de lacunas como aleatório, o seu coeficiente de difusão será dado (equação 4.64) por:

$$D_V = \frac{\alpha^2 \Gamma_V}{6} \tag{4.74}$$

onde D_V é o coeficiente de difusão das lacunas e Γ_V é a frequência de saltos das lacunas.

Considerando que a frequência de vibração de um átomo em torno de sua posição de equilíbrio vizinha a uma lacuna seja ν, a frequência de salto da lacuna será dada por uma equação similar a (4.65):

$$\Gamma_V = z\,\nu \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) \tag{4.75}$$

onde ΔH_m e ΔS_m são a entalpia e a entropia molar de ativação para a migração da lacuna, respectivamente. Esses valores são os mesmos para a migração do átomo substitucional. Substituindo a equação (4.75) na equação (4.74), o coeficiente de difusão da lacuna é:

$$D_V = \frac{1}{6}\alpha^2 z\,\nu \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) \tag{4.76}$$

Comparando as equações (4.72) e (4.76) e considerando a expressão da fração de lacunas em equilíbrio (equação 4.70), o coeficiente de difusão substitucional, D_s, pode ser expresso em função do coeficiente de difusão de lacunas, D_V:

$$D_s = x_V\, D_V \tag{4.77}$$

Esta equação mostra que o coeficiente de difusão substitucional é proporcional à concentração de lacunas, que é o defeito responsável pela difusão. Como x_V é um número muito pequeno, o coeficiente de difusão substitucional é muito menor que o coeficiente de difusão de lacunas.

4.7.3 Efeito Kirkendall. Interdifusão

Em soluções sólidas substitucionais os átomos dos elementos A e B podem se mover por difusão na rede cristalina por meio do mecanismo de lacunas, com diferente taxas ou velocidades. Cada espécie atômica tem um coeficiente de difusão, denominado **coeficiente de difusão intrínseco**: D_A é o coeficiente de difusão de A na rede cristalina de B e D_B é o coeficiente de difusão de B na rede cristalina de A.

Quando os átomos A e B saltam a taxas diferentes, a presença de gradientes de concentração induz um movimento do reticulado através do qual os átomos estão se difundindo. Este efeito foi verificado experimentalmente por Smigelskas e Kirkendall em 1947 e é denominado efeito **Kirkendall**. No experimento, um bloco de latão (Cu-30% em peso de Zn) foi enrolado com arames de Mo, para funcionar como marcadores, e encapsulado em um bloco de Cu, como mostrado na Fig.4.26. Mantendo o sistema a uma alta temperatura por um tempo longo, observou-se que a separação dos marcadores (w) diminui parabolicamente com o tempo de recozimento.

Do experimento Kirkendall ficou evidente que o movimento dos marcadores resulta do fato de que o Zn difunde mais rápido que o Cu. Devido a difusão mais rápida do Zn, nem todos os sítios são ocupados pelo fluxo de Cu em sentido oposto e, portanto, deve haver um fluxo de lacunas em sentido oposto ao fluxo de Zn para compensar a diferença entre o fluxo

de Zn e de Cu; lacunas fluem através do latão, enquanto o excesso de Zn difunde através do Cu. Por fim, isso resulta na contração do bloco de latão e no movimento dos marcadores, diminuindo a sua separação. Desde a sua descoberta, o efeito Kirkendall assumiu um papel proeminente na teoria da difusão, como uma evidência explicita para a ocorrência do mecanismo mediado por lacunas nos processos de difusão em sólidos.

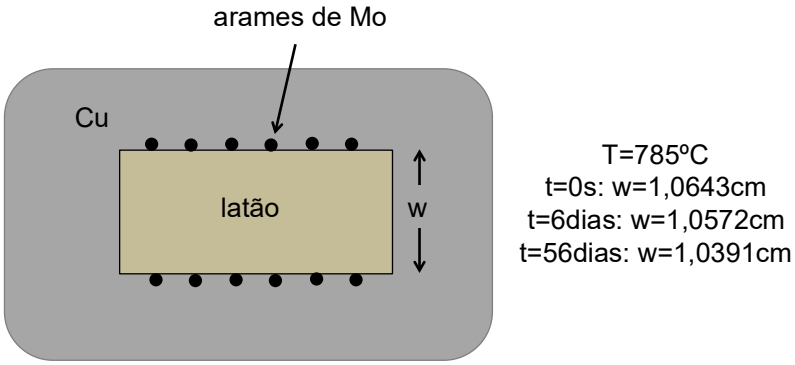


Fig.4.26- Figura ilustrativa do efeito Kirkendall. Tratamento térmico a 785ºC em diferentes tempos.

O efeito Kirkendall tem sido observado em outros ligas binárias. No trabalho desenvolvido por I. D. Choi et al. (Ref. 4.9), lâminas de cobre e níquel foram mantidas em contato a 1000ºC por até 15min. O Cu difunde mais rápido que o Ni, o que está em concordância com o fato de que a temperatura de fusão do Cu é menor que a do Ni. Então, um fluxo líquido de lacunas ocorre do lado rico em Ni para o lado rico em Cu. Esse movimento reduz o número de lacunas no lado rico em Ni e aumenta a número de lacunas no lado rico em Cu. Quando a concentração de lacunas atinge um valor crítico nas camadas de Cu formam-se poros, como mostrado na Fig.4.27. Esse experimento ratifica o mecanismo por lacunas da difusão substitucional.

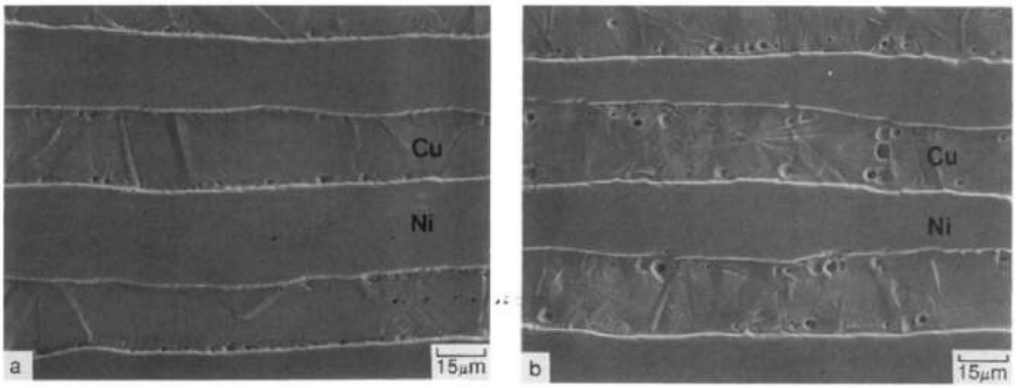


Fig.4.27- Micrografia ótica de compósitos laminados de Cu e Ni tratados termicamente a 1000ºC: a) 1min; b) 5min. Ref. 4.9.

Desde a sua descoberta, o efeito Kirkendall tem sido observado em várias ligas metálicas e o entendimento desse efeito é importante no controle da ligação entre diferentes materiais. Em particular, é fundamental no controle e supressão de vazios que são produzidos na região de contorno da interface de ligação. Correntemente, o efeito Kirkendall tem sido estudado em vários campos de interesse tecnológico, desde a soldagem de materiais estruturais, sinterização de metais e pós cerâmicos, filmes finos e oxidação a alta temperatura.

Considerando um par de difusão genérico de um sistema binário A-B (duas barras constituídas dos elementos A e B puros com faces colocadas em contato) e que podem formar uma solução sólida substitucional, ocorrerá a interdifusão devida ao movimento de átomos A e B com diferentes coeficientes de difusão intrínsecos, D_A e D_B, respectivamente. Se $D_A > D_B$, o fluxo de átomos de A para a esquerda é maior que o fluxo de átomos de B para a direita (Fig.4.28).

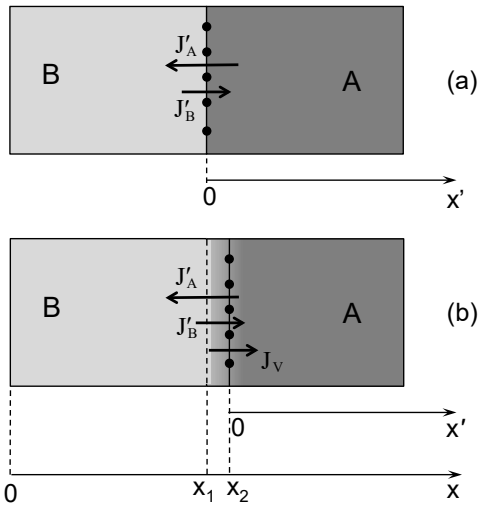


Fig.4.28- Representação esquemática da interdifusão em um par A-B a alta temperatura: a) posição do plano dos marcadores no instante inicial; b) posição dos marcadores após um intervalo de tempo. $D_A > D_B \Rightarrow \left|J'_A\right| > \left|J'_B\right|$.

Usando como referencial os marcadores inertes (para definir a posição de um ponto no sistema), colocados inicialmente na interface que une as duas barras, pode-se expressar os fluxos dos átomos A e B em relação ao plano dos marcadores (Fig.4.28a). Da 1ª lei de Fick (equação 4.4), os fluxos dos átomos A (J'_A) e B (J'_B) valem:

$$J'_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x'} \quad \text{e} \quad J'_B = -D_B \frac{\partial c_B}{\partial x'} \tag{4.78}$$

onde c_A é concentração de átomos A por m^3, c_B é a concentração de átomos B por m^3 e x' se refere ao referencial que é o plano dos marcadores. Supondo que o número de átomos no

sistema seja constante e independente da composição, $c_0=c_A+c_B$, tem-se:

$$\frac{\partial c_A}{\partial x'} = -\frac{\partial c_B}{\partial x'} \tag{4.79}$$

Das equações (4.78) e (4.79), os fluxos de A e B em relação ao plano dos marcadores podem ser expressos por:

$$J'_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x'} \quad \text{e} \quad J'_B = D_B \frac{\partial c_A}{\partial x'} \tag{4.80}$$

Quando os átomos migram pelo mecanismo de lacunas, o salto de um átomo na direção e sentido de um sítio vazio pode igualmente ser considerado como se a lacuna saltasse no sentido do átomo, como ilustrado na Fig.4.29. Portanto, se existe um fluxo líquido de átomos em um sentido, existe um fluxo igual de lacunas em sentido oposto. Existe um fluxo líquido de lacunas $-J'_A$, devido à migração de átomos A, mais o fluxo de lacunas $-J'_B$, devido a migração de átomos B. Como $\left|J'_A\right| > \left|J'_B\right|$, existirá um fluxo de lacunas, J_V, em relação ao plano dos marcadores (referencial x′) para a direita (Fig.4.28b):

$$J_V = -J'_A - J'_B \tag{4.81}$$

Substituindo a equação (4.80) em (4.81):

$$J_V = \left(D_A - D_B\right)\frac{\partial c_A}{\partial x'} \tag{4.82}$$

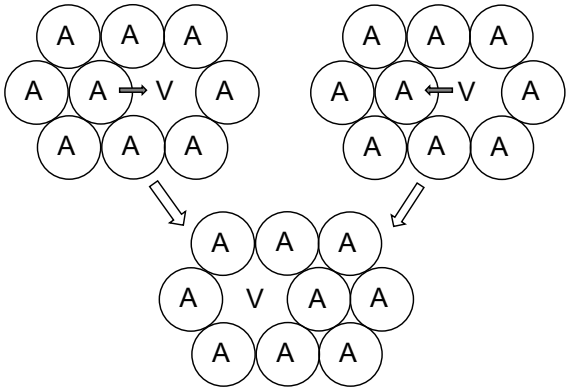


Fig.4.29- O salto de um átomo em sentido do sítio vazio pode ser considerado como o salto de uma lacuna (V) em sentido oposto.

Para manter a concentração de lacunas em todo o sistema próxima do equilíbrio, lacunas devem ser criadas no lado rico em B e aniquiladas no lado rico em A; as discordâncias presentes no par de difusão são fontes ou sumidouros para lacunas (as interfaces internas e superfícies externas são também sumidouros de lacunas). O fluxo de lacunas leva ao movimento do plano de marcadores para a direita (Fig.4.28b).

A velocidade do plano de marcadores em relação ao referencial ox ou referencial da amostra (Fig.4.28b), $\mathbf{v_m}$, pode ser relacionada com o fluxo de lacunas que atravessa o plano. Se o plano de marcadores tem uma área A, durante o intervalo de tempo infinitesimal **dt** o plano varre o volume $Av_m dt$, contendo $(Av_m dt)c_0$ átomos (c_0 é o número de átomos por unidade de volume no par de difusão). O número de átomos $(Av_m dt)c_0$ é removido pelo número total de lacunas que cruzam o plano no mesmo intervalo, $J_V A dt$. O fluxo líquido de lacunas que cruzam o plano do marcador é:

$$J_V = c_0 v_m \tag{4.83}$$

Comparando as equações (4.82) e (4.83):

$$v_m = \left(D_A - D_B\right)\frac{\partial\left(c_A / c_0\right)}{\partial x'} = \left(D_A - D_B\right)\frac{\partial x_A}{\partial x'} \tag{4.84}$$

onde $x_A = c_A/c_0$ é a fração molar dos átomos A. Como o referencial do plano do marcador tem um movimento de translação uniforme (velocidade v_m) em relação ao referencial ox, em um dado instante (tempo fixo) tem-se:

$$x = x' + v_m t \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial x_A}{\partial x} = \frac{\partial x_A}{\partial x'} \tag{4.85}$$

A equação (4.84) pode ser reescrita:

$$v_m = \left(D_A - D_B\right)\frac{\partial x_A}{\partial x} \tag{4.86}$$

Como foi suposto que $D_A > D_B$, v_m é positivo: o plano dos marcadores move-se para a direita no par de difusão, isto é, para o lado rico em A.

A 2ª lei de Fick para sistemas substitucionais pode ser deduzida considerando que o fluxo de átomos A que cruza um plano estacionário com relação a amostra (referencial ox) é a soma de duas contribuições:

- ✓ um fluxo de difusão em relação ao plano de marcadores ou referencial ox′ (equações 4.80 e 4.85):

$$J'_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x'} = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \tag{4.87}$$

- ✓ um fluxo devido à velocidade de deslocamento do plano da rede, que se move da mesma forma que o plano de marcadores (equação similar a 4.83): $v_m c_A$.

Logo, o fluxo de átomos A (J_A) que atravessa um plano estacionário em relação à amostra vale:

$$J_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + v_m c_A \tag{4.88}$$

Substituindo a equação (4.86) na equação (4.88), lembrando que $x_A=c_A/c_0$, tem-se:

$$J_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + \left(D_A - D_B\right)\frac{\partial x_A}{\partial x} c_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + \left(D_A - D_B\right)\frac{\partial x_A}{\partial x} x_A c_0$$

$$J_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + \left(x_A D_A - x_A D_B\right)\frac{\partial c_A}{\partial x} = -\left(D_A - x_A D_A + x_A D_B\right)\frac{\partial c_A}{\partial x}$$

$$J_A = -\left(x_B D_A + x_A D_B\right)\frac{\partial c_A}{\partial x} \tag{4.89}$$

onde $x_A=c_A/c_0$ e $x_B=c_B/c_0$ são as frações molares dos componentes A e B, respectivamente.

Define-se o **coeficiente de interdifusão**, $\tilde{D}$:

$$\tilde{D} = x_B D_A + x_A D_B \tag{4.90}$$

Esta equação é conhecida como **equação de Darken**. O coeficiente de interdifusão varia com a composição do sistema. Para soluções diluídas em que A é o solvente, $x_A \approx 1$ (fração molar do soluto B é muito pequena: $x_B \approx 0$), o coeficiente de interdifusão aproxima-se do coeficiente de difusão de B em A: $\tilde{D} \approx D_B$. Em soluções diluídas é o coeficiente de difusão do soluto quem determina a taxa de difusão, como ocorre, por exemplo, no estudo da homogeneização de soluções sólidas.

A equação (4.89) torna-se:

$$J_A = -\tilde{D}\frac{\partial c_A}{\partial x} \tag{4.91}$$

De forma análoga:

$$J_B = -\tilde{D}\frac{\partial c_B}{\partial x} \tag{4.92}$$

Substituindo a equação (4.91) na equação da continuidade, equação (4.23) em uma dimensão, tem-se a 2ª lei de Fick para a difusão substitucional:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J_A}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\tilde{D}\frac{\partial c_A}{\partial x}\right) \tag{4.93}$$

Resolvendo a equação (4.93) com as condições de contorno apropriadas, supondo que o coeficiente de interdifusão não varia com a composição, é possível obter as concentrações A e B em qualquer posição x, após um dado intervalo de tempo t.

Considerando a variação do coeficiente de difusão com a composição, a 2ª lei de Fick pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial \tilde{D}}{\partial x}\frac{\partial c_A}{\partial x} + \tilde{D}\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} = \tilde{D}\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial \tilde{D}}{\partial c_A}\left(\frac{\partial c_A}{\partial x}\right)^2 \tag{4.94}$$

Esta é uma equação diferencial parcial não linear e sendo $\tilde{D} = \tilde{D}(c_A)$ não é possível resolvê-la

analiticamente. Portanto, ao invés de encontrar uma solução para $c_A(x,t)$, como discutido no item 4.3, é possível encontrar a solução para $\tilde{D} = \tilde{D}(c_A)$, isto é, a variação do coeficiente de interdifusão com a concentração usando, por exemplo, o método de **Matano-Boltzmann** (detalhes do método na Ref. 4.3).

Os coeficientes de difusões intrínsecos de A e B, bem como o coeficiente de interdifusão, variam com a temperatura (equação de Arrhenius):

$$D_A = D_0^A \exp\left(-\frac{Q_A}{RT}\right) \qquad D_B = D_0^B \exp\left(-\frac{Q_B}{RT}\right) \qquad \tilde{D} = \tilde{D}_0 \exp\left(-\frac{\tilde{Q}}{RT}\right) \tag{4.95}$$

4.8 DIFUSÃO EM ÓXIDOS CRISTALINOS E CRISTAIS IÔNICOS

4.8.1 Autodifusão em óxidos cristalinos

A autodifusão em um óxido cristalino (M_aO_b) é o movimento de íons de um dos constituintes do sólido, metal (autodifusão catiônica) ou oxigênio (autodifusão aniônica). O átomo, cuja difusividade é observada num determinado material, é denominado traçador, que pode ser um isótopo radioativo ou um isótopo estável, dependendo da técnica utilizada no estudo de difusão. Muitas propriedades de óxidos cerâmicos são controladas pelas taxas de difusão de um dos íons constituintes.

A taxa de autodifusão catiônica pode ser medida experimentalmente pela introdução de isótopos dos átomos M (M*) na forma de um filme fino na superfície da amostra e a medição do coeficiente de difusão é realizado a uma dada temperatura e em diferentes tempos de tratamento térmico.

O conhecimento da autodifusão do oxigênio em diferentes classes de óxidos metálicos é indispensável para a compreensão e controle de numerosos processos, tais como: sinterização, fluência, condutividade iônica, transformações de fases e corrosão de metais por oxidação à alta temperatura. Além disso, estudos de difusão apresentam grande interesse científico, pois permitem a caracterização dos defeitos pontuais da estrutura dos óxidos. No caso do oxigênio, não há isótopo radioativo com meia-vida suficientemente longa para ser utilizado em experiências de difusão. Por esse motivo, utiliza-se normalmente como traçador do oxigênio o isótopo estável ^{18}O, cuja abundância natural é de 0,204%. O procedimento mais comum no estudo da autodifusão do oxigênio consiste na utilização do método da troca isotópica, que consiste em colocar a amostra de um óxido em uma atmosfera gasosa contendo o isótopo ^{18}O à alta temperatura. Nessas condições, o isótopo ^{18}O da atmosfera é incorporado a um sítio do oxigênio na superfície da amostra e difunde-se aleatoriamente para o interior da amostra;

simultaneamente um isótopo ^{16}O pode deixar a superfície da amostra passando para a atmosfera. Para determinar o coeficiente de difusão em volume do oxigênio, utiliza-se a solução da segunda lei de Fick para a condição de difusão em meio semi-infinito com concentração superficial constante (item 4.3.5b).

Os processos de difusão em óxidos cristalinos são governados pelos mesmos mecanismos dos metais cristalinos, isto é, os processos ocorrem por meio de defeitos pontuais e os dois mecanismos básicos são a difusão por lacunas e difusão intersticial.

Como discutido na Capítulo 3, item 3.2.3a, em compostos estequiométricos podem ocorrer defeitos intrínsecos e extrínsecos (impurezas).

O defeito Frenkel é um defeito intrínseco em que o íon se encontra em uma posição intersticial na estrutura e a posição no retículo correspondente ao elemento é uma lacuna. Esse defeito pode ser formado no sub-retículo do cátion e do ânion. Generalizando as equações (3.10) e (3.11):

$$\left[d_{Fr}\right] = C_{Fr} \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}_{Fr}}{RT}\right) \tag{4.96}$$

onde $[d_{Fr}]$ é a concentração de defeitos Frenkel expressa em número de defeitos/m^3, que é proporcional à fração molar de defeitos, $\Delta\tilde{G}_{Fr} = \Delta G_{Fr} / 2$ é a energia livre de Gibbs molar aparente de formação do defeito Frenkel e C_{Fr} é uma constante.

O defeito Schottky é um defeito intrínseco e consiste em uma lacuna catiônica (lacuna de M) e de uma lacuna aniônica (lacuna de X). Generalizando a equação (3.13):

$$\left[d_{Sc}\right] = C_{Sc} \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}_{Sc}}{RT}\right) \tag{4.97}$$

onde $[d_{Sc}]$ é a concentração de defeitos Schottky expressa em número de defeitos/m^3, que é proporcional à fração molar de defeitos e $\Delta\tilde{G}_{Sc} = \Delta G_{Sc} / (a+b)$ é a energia livre de Gibbs molar aparente de formação do defeito Schottky no óxido cristalino (M_aO_b) e C_{Sc} é uma constante.

Em compostos estequiométricos pode também ocorrer a formação de **defeitos extrínsecos**. Por exemplo, na incorporação de uma pequena quantidade de CaO ao cristal de ZrO_2 (matriz) para produzir a zircônia estabilizada com CaO, os átomos de Ca ocupam os sítios de Zr ou eles ocupam os sítios intersticiais. Se Ca^{2+} ocupa sítios de Zr^{4+}, a equação de defeitos indica a criação de lacunas de oxigênio:

$$CaO \xrightarrow{(ZrO_2)} Ca''_{Zr} + O^x_O + V^{\bullet\bullet}_O \tag{4.98}$$

Se átomos de Ca não ocupam os sítios Zr, mas sim os sítios intersticiais do sub-retículo do

Zr, cria-se uma lacuna de Zr para cada par de oxigênio adicionado:

$$2CaO \xrightarrow{ZrO_2} = V_{Zr}'''' + 2O_O^x + 2Ca_i^{\bullet\bullet} \tag{4.99}$$

Os **compostos não estequiométricos** têm um excesso ou deficiência de algum elemento relativa à composição estequiométrica. A estrutura de defeitos de um cristal real engloba os defeitos intrínsecos (equivalentes a um rearranjo de átomos nos sítios do cristal) e os defeitos extrínsecos associados à interação do cristal com a vizinhança. Em atmosferas oxidantes, o óxido M_aO_b pode dissolver mais átomos de oxigênio que o número dado pela razão estequiométrica (a/b).

No Capítulo 03 foi explicada, de forma sucinta, a descrição termodinâmica de defeitos nos óxidos não estequiométricos com deficiência de oxigênio, em que as lacunas de oxigênio são defeitos predominantes. Nesse caso, a lacuna aniônica é produzida pela transferência de oxigênio do sítio do retículo para a fase vapor (atmosfera). A equação (3.18) pode ser reescrita:

$$[M_M'] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] = C_1\left(P_{O_2}\right)^{-1/6} \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}_{VO}}{RT}\right) \tag{4.100}$$

onde C_1 é uma constante, $[V_O^{\bullet\bullet}]$ e $\left[M_M'\right]$ são as concentrações em volume (número de defeitos por unidade de volume) de lacunas de oxigênio e do metal ionizado, respectivamente, P_{O_2} é a pressão parcial de oxigênio em **atm** e $\Delta\tilde{G}_{VO} = \Delta G_{VO}/3$ é a energia livre de Gibbs molar aparente de formação de defeitos.

Outro exemplo é do óxido com deficiência de metal, em que as lacunas de metal são defeitos predominantes. Nesse caso, a lacuna catiônica é produzida pela transferência de oxigênio da fase vapor para o sítio do retículo. A equação (3.21) torna-se:

$$[\dot{h}] = 2[V_M''] = C_2\left(P_{O_2}\right)^{1/6} \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}_{VM}}{RT}\right) \tag{4.101}$$

onde C_2 é uma constante, $\left[\dot{h}\right]$ e $[V_M'']$ são as concentrações de buracos e de lacunas de metal, respectivamente, P_{O_2} é a pressão parcial de oxigênio e $\Delta\tilde{G}_{VM} = \Delta G_{VM}/3$ é a energia livre de Gibbs molar aparente de formação de defeitos.

As equações (4.100) e (4.101) podem se generalizadas para outros tipos de defeitos, correlacionando a concentração dos defeitos pontuais em óxidos não estequiométricos com a temperatura e a pressão parcial de oxigênio:

$$[d] = A\left(P_{O_2}\right)^n \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}_f}{RT}\right) \tag{4.102}$$

onde [d] é a concentração de defeitos (número de defeitos/m^3), A é uma constante, **n** é um parâmetro que depende do tipo e da carga do defeito e $\Delta\tilde{G}_f$ é a energia livre de Gibbs molar aparente de formação do defeito.

Se a pressão parcial de oxigênio se mantém constante, a concentração de defeitos dada pela equação (4.102) equivale às equações (4.96) e (4.97), que se aplicam aos defeitos intrínsecos em óxidos estequiométricos.

A equação (4.77) correlaciona o coeficiente de autodifusão com o coeficiente de difusão de lacunas por meio da fração molar de lacunas. A fração molar de lacunas é a razão entre o número de lacunas e o número de sítios (ocupados e vazios) ou a razão entre o número de lacunas por m^3 ([V] – concentração de lacunas) e o número de sítios por m^3 (η_L): $x_V = [V]/\eta_L$. Das equações (4.76) e (4.77) tem-se:

$$D = \frac{D_V[V]}{\eta_L} = \frac{1}{6}\frac{\alpha^2 z \nu}{\eta_L}\exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right)[V] \tag{4.103}$$

A equação (4.103) pode ser generalizada considerando que a concentração de defeitos é [d] (equação 4.102):

$$D = \frac{D_V[d]}{\eta_L} = \frac{1}{6}\frac{\alpha^2 z \nu}{\eta_L} A\left(P_{O_2}\right)^n \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta\tilde{S}_f}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta\tilde{H}_f}{RT}\right) \tag{4.104}$$

onde $\Delta\tilde{G}_f = \Delta\tilde{H}_f - T\Delta\tilde{S}_f$ ($\Delta\tilde{S}_f$ e $\Delta\tilde{H}_f$ são a entropia molar e a entalpia molar de formação de defeitos). A equação (4.104) pode ser simplificada:

$$D = D_0\left(P_{O_2}\right)^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{4.105}$$

onde $D_0 = \frac{1}{6}\frac{\alpha^2 z \nu}{\eta_L} A \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta\tilde{S}_f}{R}\right)$, $Q = \Delta H_m + \Delta\tilde{H}_f$. A equação (4.105) (equação de Arrhenius) mostra a dependência do coeficiente de difusão com a pressão de oxigênio e com a temperatura. O estudo de difusão em função dessas duas variáveis permite a caracterização de defeitos pontuais em óxidos.

Os dados disponíveis sobre a difusividade em óxidos cristalinos não permitem distinguir de forma clara se as características da difusão são intrínsecas ou relacionadas às impurezas. Além disso, nem sempre é claro se as composições dos óxidos são estequiométricas ou não estequiométricas. Dados experimentais sobre a difusividade em vários óxidos cerâmicos

monocristalinos e policristalinos em função da temperatura são mostrados na Fig.4.30. Observa-se que coeficientes de difusão catiônica e aniônica variam de 10^{-10} a $10^{-20}m^2/s$ e a entalpia de ativação varia de 13,7 a 182,4kcal/mol (57,3 a 762,4kJ/mol). Esses resultados estão associados ao fato de que os óxidos têm diferentes estruturas cristalinas, diferentes defeitos e diferentes mecanismos agindo no processo de difusão.

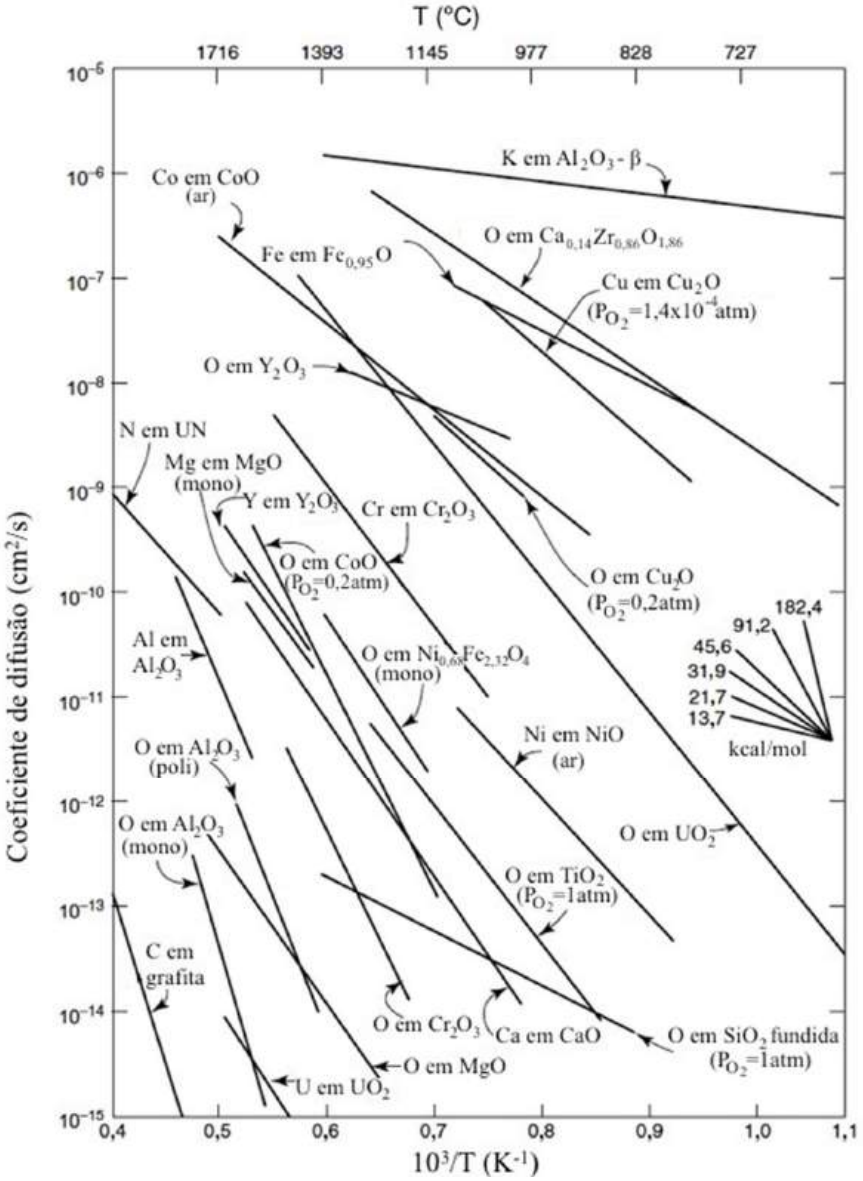


Fig.4.30- Difusividade em óxidos cerâmicos; a energia de ativação pode ser estimada pela inclinação da inserção na figura em kcal/mol - 1kcal/mol=4,18kJ/mol. (mono) – monocristalino, (poli) – policristalino. Adaptada da Ref. 4.10.

Exemplo 4.5

Considere o óxido de Al, Al_2O_3. As energias de ativação para a difusão do cátion e do ânion são diferentes e, tipicamente, o coeficiente de difusão do ânion é usualmente menor que o do cátion, pois o ânion é maior que o cátion. A equação de defeitos Schottky no Al_2O_3 (defeitos

intrínsecos) e suas concentrações são dadas por:

$$\phi = 2V_{Al}''' + 3V_O^{\bullet\bullet} \quad \rightarrow \quad \Delta G_{Sc} \quad e \quad \left[V_{Al}'''\right]^2 x\left[V_O^{\bullet\bullet}\right]^3 = exp\left(-\frac{\Delta G_{Sc}}{RT}\right)$$

Da condição de eletroneutralidade: $\left[V_{Al}'''\right]=\left[V_O^{\bullet\bullet}\right]$ *e concentração de lacunas vale:*

$$\left[V_{Al}'''\right]=\left[V_O^{\bullet\bullet}\right]= exp\left(-\frac{\Delta G_{Sc}}{5RT}\right)$$

Os valores da entalpia de ativação para a difusão catiônica e aniônica são:

$$Q\left(Al\right) = \Delta H_m(Al) + \frac{\Delta H_{Sc}}{5RT} \quad e \quad Q\left(O\right) = \Delta H_m(O) + \frac{\Delta H_{Sc}}{5RT}$$

onde Q(Al) é a energia ou entalpia de ativação para a difusão do Al, Q(O) é a energia de ativação para a difusão do oxigênio, $\Delta H_m(Al)$ *e* $\Delta H_m(O)$ *são as entalpias de migração do Al e O, respectivamente, e* ΔH_{Sc} *é a entalpia de formação do defeito Schottky. Os valores de* D_0*, Q e D(2050ºC) para a difusão do alumínio e do oxigênio em* Al_2O_3 *são (Ref. 4.7):*

Al: $D_0=28x10^{-4}m^2/s$*, Q=477kJ/mol,* $D(2050ºC)=5,26x10^{-14}m^2/s$

O: $D_0=2,9x10^{-1}m^2/s$*, Q=636kJ/mol,* $D(2050ºC)=1,45x10^{-15}m^2/s$

Exemplo 4.6

No exemplo (4.5) as lacunas de alumínio e oxigênio são defeitos intrínsecos, que dependem da temperatura e propriedades do cristal puro (principalmente o tipo e a força de ligação interatômica). A presença de aditivos (ou impurezas) pode alterar o coeficiente de difusão em compostos, pois os aditivos, mesmo em pequenas quantidades (ppm), controlam a concentração de lacunas. Sabe-se que a ZrO_2 *pode ser estabilizada na estrutura cúbica à temperatura ambiente pela adição de CaO, que pode entrar em solução até cerca de 20% de fração atômica. Com a adição de CaO ocorre a substituição de* Zr^{4+} *por* Ca^{2+}*, o que cria lacunas de oxigênio (equação 4.98):*

$$CaO \xrightarrow{(ZrO_2)} Ca_{Zr}'' + O_O^x + V_O^{\bullet\bullet}$$

Com a adição de 15% (fração molar) de CaO em solução, a concentração de lacunas de oxigênio é muitas ordens de grandeza maior que a concentração de lacunas intrínsecas de oxigênio, o que resulta em um coeficiente de difusão de oxigênio alto, mesmo em temperaturas moderadas (Fig. 4.30). A temperatura de fusão da ZrO_2 *é 2550ºC.*

Os dados da difusão do oxigênio em $0,15CaO\text{-}0,85ZrO_2$ *(Ref. 4.11) são:*

$D_0=1x10^{-5}m^2/s$*, Q=146kJ/mol,* $D(1000ºC)=1,0x10^{-11}m^2/s$

4.8.2 Difusão e condutividade de íons

A difusão e a condução elétrica em condutores iônicos são fenômenos relacionados, ou seja, os princípios que relacionam a difusão e a mobilidade atômica podem ser aplicados diretamente à condução elétrica.

Diferente dos metais, em que a corrente elétrica está associada ao fluxo de elétrons que se movem sob um campo elétrico, nas cerâmicas o transporte de cargas ocorre através do sólido pela difusão iônica. O transporte de defeitos associados com os portadores de carga dá lugar à condução iônica em cerâmicas. Condutores iônicos são usados em várias aplicações, tais como: sensores de gás e eletrólitos em células a combustível de óxido sólido.

A condutividade elétrica e difusão atômica são relacionadas a certos tipos de defeitos e suas concentrações. A concentração de defeitos é dependente da temperatura e da pressão parcial nos casos em que o oxigênio é envolvido.

Cátions e ânions possuem cargas elétricas positivas e negativas, respectivamente, e podem conduzir corrente elétrica se os íons se movem. A condução iônica na cerâmica é mais difícil que a condução eletrônica no metal (elétrons livres podem se mover mais facilmente que átomos ou íons). Nas cerâmicas, que são geralmente isolantes e têm poucos elétrons livres, a condução iônica pode ser um componente significativo na condutividade elétrica final. A condutividade em cerâmicas é muito baixa e elas podem ser:

- ✓ isolantes – muitas cerâmicas, como Al_2O_3 de alta pureza, tem uma condutividade elétrica muito baixa na faixa de $10^{-13}Sm^{-1}$ (S se refere a Siemens);
- ✓ condutores iônicos com condutividade elétrica na faixa de 0,1 a $100Sm^{-1}$, cujo valor depende da temperatura e aumenta com o aumento da temperatura;
- ✓ condutores eletrônicos, tais como: semicondutores e supercondutores.

É possível que um sólido tenha mais que uma espécie de portadores de carga e, nesse caso, a condutividade elétrica é a soma de todos os tipos de condutividades resultantes dos vários portadores de carga presentes.

Pode-se relacionar o número de partículas/m^3 (η) movendo-se com uma velocidade uniforme (velocidade de deriva, v_d) com o fluxo de partículas (J' - número de partículas por m^2 por s). Considere uma caixa cúbica de aresta L contendo partículas (átomos, moléculas, íons ou elétrons) que se movem em um meio material (Fig.4.31). Se nenhuma força atua sobre as partículas movendo-se com alta energia térmica, ocorrem colisões entre as partículas, o que resulta em um movimento aleatório das partículas. Contudo, se uma força atua sobre as partículas no sentido de x positivo, elas se movem com uma velocidade v_d no sentido de x positivo, ou seja, no sentido da força externa.

Em um intervalo de tempo $t=L/v_d$, todas as partículas na caixa, $\eta_T=\eta L^3$, passarão através da face da caixa de área $A=L^2$ (face direita da caixa, indicada na Fig.4.31). Assim, o fluxo de partículas por unidade de área e tempo, J', é dado por:

$$J' = \frac{\eta_T}{A\,t} = \frac{\eta L^3}{L^2 L / v_d} = \eta v_d \tag{4.106}$$

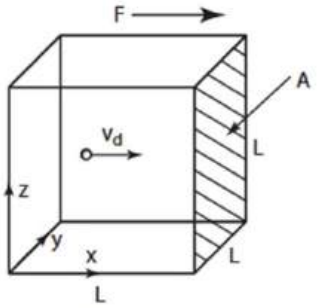


Fig.4.31- Uma partícula em uma caixa cúbica se movendo no sentido de x positivo com uma velocidade uniforme, v_d, sob ação de uma força F.

Dividindo a equação (4.106) pelo número de Avogadro, N_0, tem-se uma expressão equivalente em termos do fluxo molar, ou seja, em mol/(m^2s):

$$J = \frac{J'}{N_0} = \frac{\eta}{N_0} v_d \quad \Rightarrow \quad J = c\,v_d \tag{4.107}$$

onde $c=\eta/N_0$ é concentração de partículas em mol/m^3.

Desse resultado, pode-se concluir que, além do fluxo devido à difusão, existe também um fluxo causado pela força externa, os quais se somam:

$$J = -D\frac{\partial c}{\partial x} + c\,v_d \tag{4.108}$$

A difusão e condução elétrica em condutores iônicos são fenômenos relacionados. A lei de Ohm estabelece que a densidade de corrente elétrica ou a densidade do fluxo de cargas, J* (C/m^2s), é dada por:

$$J^* = \sigma E \tag{4.109}$$

onde E é o campo elétrico (N/C ou V/m) e σ é a condutividade elétrica (S/m ou $\Omega^{-1}m^{-1}$). Se o íon em movimento tem uma carga q=ze (por exemplo: para os íons Mg^{2+}: z=2), J* vale:

$$J^* = \sigma E = z e J' \tag{4.110}$$

onde J' é o fluxo de íons em movimento (íons/m^2s), que está relacionado com a velocidade uniforme dos íons (v_d) (equação 4.106).

Das equações (4.106) e (4.110) pode-se relacionar a condutividade elétrica iônica, σ_{ion}, com o número de íons por m^3 (η) e a velocidade de deriva (v_d):

$$\sigma_{ion} = \frac{J^*}{E} = \frac{zeJ'}{E} = \frac{ze\eta v_d}{E} \tag{4.111}$$

A força que atua sobre os íons é produto da carga pelo campo elétrico (F=zeE):

$$\sigma_{ion} = (ze)^2 \eta \frac{v_d}{F} = (ze)^2 \eta M \tag{4.112}$$

onde $M=v_d/F$ é a mobilidade do íon. Substituindo a equação (4.58), que relaciona a mobilidade com o coeficiente de difusão, na equação (4.112), tem-se:

$$\sigma_{ion} = (ze)^2 \frac{\eta D}{k_B T} \tag{4.113}$$

Esta é a equação de Nernst-Einstein, que relaciona a condutividade elétrica, devido às cargas em movimento, com o coeficiente de difusão. Como D é função da temperatura (equação 4.9):

$$\sigma_{ion} = (ze)^2 \frac{\eta D_0 \exp(-Q/RT)}{k_B T} \tag{4.114}$$

A equação (4.114) pode ser rescrita na forma da equação de Arrhenius:

$$\sigma_{ion} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{4.115}$$

onde: $\sigma_0 = (ze)^2 \frac{\eta D_0}{k_B T}$.

Exemplo 4.7

Análise da condutividade elétrica no óxido de zircônia (ZrO_2) dopado com CaO, cuja solução sólida é um eletrólito. A solução tem uma composição com 15% de CaO (fração molar em %), que está em solução sólida com ZrO_2 com a formação de lacunas de oxigênio:

$$CaO \xrightarrow{(ZrO_2)} Ca''_{Zr} + O_O^x + V_O^{\cdot\cdot}$$

São os íons de oxigênio que fazem a condução elétrica no eletrólito, que ocorre por meio de sucessivos saltos dos íons oxigênio para posições vazias na estrutura cristalina. Assim, um dos parâmetros mais importantes para a obtenção de alta condutividade é a concentração de lacunas de oxigênio. Para calcular a condutividade iônica na solução a 1000ºC, precisa-se conhecer o coeficiente de difusão do oxigênio na solução e o número de íons de oxigênio/m^3, que são as grandezas que figuram na equação (4.113). Da Ref. 4.11:

$$D = 1x10^{-7} \exp\left(-\frac{81000}{RT}\right) m^2/s \quad e \quad D(1000^oC) = 4{,}7x10^{-11} m^2/s$$

Na molécula de ZrO_2 tem-se dois sítios de oxigênio, ou seja, o número de íons de oxigênio/m^3 é o dobro do número de moléculas de ZrO_2. A densidade de ZrO_2 é $\rho=5{,}6x10^3 kg/m^3$ e a

massa molecular de ZrO_2 é M=0,12322kg/mol. Negligenciando a diferença de densidade entre ZrO_2 e a solução sólida que contém CaO, tem-se:

$$\eta_O = 2\eta\left(ZrO_2\right) = 2\frac{\rho}{M}N_o = 2\frac{5,6x10^3}{0,12322}6,022x10^{23} = 5,47x10^{28}m^{-3}$$

Da equação (4.113):

$$\sigma_{oxig} = \left(ze\right)^2\frac{\eta D}{k_B T} = \left(2x1,6x10^{-19}\right)^2\frac{5,47x10^{28}x4,7x10^{-11}}{1,38x10^{-23}x1273} = 15,0S/m$$

σ_{oxig}=15S/m é uma condutividade iônica significativa para o oxigênio na ZrO_2 estabilizada com CaO. Esse sistema é usado como eletrólito sólido em sensores de oxigênio, baterias e células a combustível, devido sua alta condutividade a temperaturas maiores que 500ºC.

4.9 CAMINHOS DE ALTA DIFUSIVIDADE

Além da difusão em volume ou no retículo (difusão no interior dos cristais), associada principalmente à presença dos defeitos pontuais (lacunas e intersticiais), deve-se analisar a difusão por caminhos de alta difusividade, ou seja, a difusão em discordâncias e interfaces (contornos de grãos e superfícies externas). Esses defeitos (lineares e superficiais) estão associados a uma estrutura mais aberta e tem sido mostrado experimentalmente que a mobilidade atômica ou difusividade é maior nesses defeitos do que a difusão em volume. Em condições adequadas, a difusividade nesses caminhos de alta difusividade pode ser dominante.

Na Fig.4.32 a difusão em volume é caracterizada pelo seu comprimento de difusão, $(Dt)^{1/2}$, e a profundidade de penetração das "*franjas de difusão*" próximo a superfície externa, no contorno de grão e na linha de discordância, ilustra os efeitos de caminhos de alta difusividade.

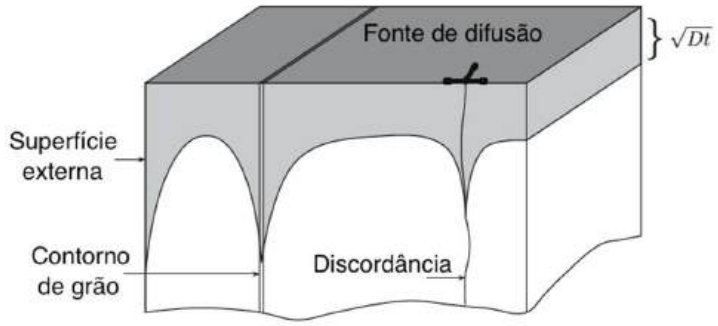


Fig.4.32- Ilustração esquemática de caminhos de alta difusividade em um sólido. Adaptada da Ref. 4.3.

Medições experimentais têm mostrado que as formas de difusão em contornos de grãos e superfícies obedecem a leis do tipo Arrhenius, tal qual a difusão em volume, de modo que é

possível descrever a difusividade em função da temperatura como:

$$D_v = D_{v0}\exp\left(-\frac{Q_v}{RT}\right) \quad D_s = D_{s0}\exp\left(-\frac{Q_s}{RT}\right) \quad D_{cg} = D_{cg0}\exp\left(-\frac{Q_{cg}}{RT}\right) \tag{4.116}$$

onde D_v, D_s e D_{cg} são as difusividades em volume, superfície externa e contorno de grão, respectivamente, D_{v0}, D_{s0} e D_{cg0} são os fatores pré-exponenciais e Q_v, Q_s e Q_{cg} são as energias de ativação para a difusão em volume, superfície externa e contorno de grão, respectivamente.

Experimentalmente, observa-se que a difusividade através de interfaces (contornos de grãos e superfícies externas) é maior que a difusividade em volume, especialmente para temperaturas menores que aproximadamente $0{,}6T_F$ (T_F é temperatura de fusão do material): $D_s > D_{cg} > D_v$ e $Q_s < Q_{cg} < Q_v$. Nas amostras policristalinas, a área total por unidade de volume dos contornos de grãos é muito maior que a área da superfície externa, de modo que a difusão através de contornos de grãos é usualmente mais importante.

4.9.1 Difusão através de contornos de grãos

O conhecimento e o entendimento da difusão em contornos de grãos são vitais na engenharia de materiais, pois esse processo frequentemente controla a evolução da microestrutura e propriedades dos materiais a altas temperaturas.

Exemplos de processos controlados pela difusão em contorno de grão são: a fluência difusional, precipitação descontínua, migração de contorno de grão induzida por difusão, recristalização e sinterização.

Os átomos que difundem através dos contornos de grãos são capazes de penetrar mais profundamente do que os átomos que somente difundem através do reticulado e a alta difusividade através do contorno de grão produz um aparente aumento na difusividade no material.

Inicialmente, por simplicidade, considere o caso da difusão no estado estacionário através de um sólido policristalino, em que os grãos são cúbicos (aresta d – tamanho de grão de 1 a 1000μm) e os contornos de grãos têm uma espessura δ (0,5nm a 1nm), como mostrado na Fig.4.33.

Considerando que o gradiente de concentração no retículo e nos contornos de grãos é o mesmo, os fluxos de átomos através do retículo, J_v, e dos contornos de grãos, J_{cg}, valem:

$$J_v = -D_v\frac{dc}{dx} \quad \text{e} \quad J_{cg} = -D_{cg}\frac{dc}{dx} \tag{4.117}$$

A contribuição do fluxo de átomos nos contornos de grãos e no volume para o fluxo total de átomos através da amostra depende das áreas relativas das seções transversais dos contornos

de grãos e dos grãos. A área transversal do contorno de grão é δ.d (δ é a espessura do contorno de grão e d é o tamanho do grão; d = aresta do cubo) e a área da seção transversal do grão é d^2. O fluxo total de átomos, considerando d>>δ, vale:

$$J(d+\delta)^2 \approx J d^2 = J_v d^2 + J_{cg} d\,\delta \quad \Rightarrow J = \frac{J_v d + J_{cg}\delta}{d} \tag{4.118}$$

onde J é o fluxo total de átomos, o qual está relacionado com o gradiente de concentração (o mesmo em toda a amostra):

$$J = -D_{ef}\frac{dc}{dx} \tag{4.119}$$

onde D_{ef} é o coeficiente de difusão efetivo ou aparente, que leva em conta a contribuição da difusão em volume e em contorno de grão.

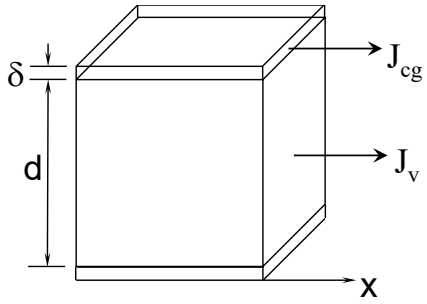


Fig.4.33- Fluxo difusional no estado estacionário através do contorno de grão e no interior do grão cúbico.

Substituindo as equações (4.117) e (4.119) na equação (4.118) tem-se:

$$-D_{ef}\frac{dc}{dx} = -\left(\frac{D_v d + D_{cg}\delta}{d}\right)\frac{dc}{dx} \quad \Rightarrow \quad D_{ef} = D_v + \frac{\delta D_{cg}}{d} \tag{4.120}$$

Esta equação permite comparar os coeficientes de difusão em volume e em contorno de grão, a uma dada temperatura, em função dos parâmetros geométricos δ e d, para o caso simples de um grão cúbico e regime estacionário. Se o componente $\delta D_{cg}/d$ é pequeno, a difusividade efetiva se iguala à difusividade em volume. Por outro lado, se $D_{cg}.\delta >> D_v.d$, a difusividade no contorno de grão pode ser tão grande que a difusividade efetiva diverge consideravelmente da difusividade em volume.

A difusividade em uma amostra policristalina não pode ser descrita como uma simples soma da difusividade em volume e através de contornos de grãos. A difusão em contornos de grãos tende a progredir mais rapidamente que a difusão através do reticulado, mas esse efeito é neutralizado, pois existe a difusão de átomos dos contornos de grãos para o reticulado.

Na Fig.4.34 são mostrados os valores da autodifusão em amostras de Ag como uma

função do inverso da temperatura (linhas tracejadas): medidas da difusividade em contorno de grão e medidas da difusividade em volume (amostras monocristalinas). As equações para as difusividades são (Ref. 4.12):

$$D_{cg} = 2{,}5x10^{-6}\exp\left(-\frac{84500}{RT}\right) \quad e \quad D_v = 89{,}5x10^{-6}\exp\left(-\frac{192000}{RT}\right) m^2/s \qquad (4.121)$$

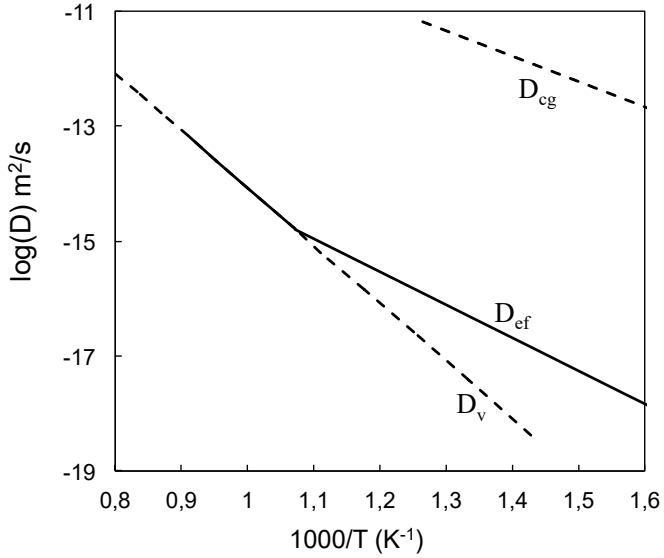


Fig.4.34- Autodifusão na Ag: difusão em contornos de grãos (D_{cg}), em volume (D_v) e efetiva (D_{ef}). Adaptada da Ref. 4.12.

Observa-se que a energia de ativação para a difusão em contorno de contorno é aproximadamente a metade do valor para a difusão em volume, ou seja, a difusão é mais fácil através dos contornos de grãos. Além disso, as difusividades em contorno de grão e volume têm diferentes dependências da temperatura: quando a temperatura aumenta, a difusividade através do volume aumenta mais rapidamente que a difusividade através de contornos de grãos. Em altas temperaturas, a difusão em volume tende a sobrepujar a difusão através dos contornos de grãos; contudo, em baixas temperaturas, a difusão através dos contornos torna-se mais efetiva na determinação da difusividade efetiva ou aparente.

Na Fig.4.34 são também mostrados os valores dos coeficientes de autodifusão em amostras policristalinas de Ag com tamanho de grão de 35μm, que consiste em dois segmentos (linha sólida). Abaixo da temperatura ≈933K a difusividade efetiva ou aparente é dada por:

$$D_{ef} = 2{,}3x10^{-9}\exp\left(-\frac{110000}{RT}\right) m^2/s \qquad (4.122)$$

Acima de ≈933K a difusividade coincide com a difusividade em volume, medida em

monocristais. Conclui-se que, abaixo de 933K, a difusão através de contornos de grãos é um fator importante na difusividade medida.

Pode-se concluir que, as difusividades determinadas em amostras policristalinas podem corresponder a difusividade em volume se elas são medidas em altas temperaturas e se o tamanho de grão das amostras é grande (menor contribuição do contorno de grão para a difusividade).

4.9.2 Cinética de difusão intergranular

A difusão em amostras policristalinas envolve a difusão em volume da superfície da amostra, a difusão através de contornos de grãos e a difusão dos contornos de grãos para o interior dos grãos. Portanto, a cinética de difusão depende não somente da difusividade em volume, D_v, e em contornos de grãos, D_{cg}, mas também do tamanho do grão e da duração do processo de difusão (tempo de tratamento térmico). Em 1961 Harrison (Ref. 4.13) identificou três possíveis tipos de cinética de difusão e sugeriu uma relação entre eles. Esses três regimes de difusão são identificados como tipos A, B e C, como ilustrado na Fig.4.35.

Cada regime de difusão prevalece em certos domínios de temperaturas e tempos de tratamento térmico, tamanho de grão e/ou outros parâmetros relevantes. O conhecimento dos regimes é importante para projetar os experimentos e interpretar os seus resultados, pois a forma do perfil de concentração depende do regime cinético dominante.

a) Cinética de difusão do tipo A

A cinética de difusão do tipo A (Fig.4.35) é observada após o tratamento térmico de difusão a altas temperaturas e/ou por tempos longos e/ou em amostras com grãos pequenos. Nessas condições a espécie que se difunde não permanece confinada em qualquer contorno particular. Na cinética do tipo A, a profundidade de penetração da difusão em volume precisa ser muito maior que o tamanho de grão (d):

$$\sqrt{D_v t} >> d \tag{4.123}$$

No regime A, os perfis de difusão normalmente seguem a solução da equação de Fick para um sistema homogêneo, mas o coeficiente de difusão medido é um coeficiente de difusão efetivo, que é uma combinação do coeficiente de difusão em volume e em contornos de grãos, dado pela equação de Hart (Ref. 4.14):

$$D_{ef} = \left(1 - \frac{3\delta}{d}\right) D_v + \frac{3\delta}{d} D_{cg} \tag{4.124}$$

onde D_{ef} é o coeficiente de difusão efetivo ou aparente, d é o tamanho de grão, δ é a espessura do contorno de grão (0,5 a 1,0nm), D_v é difusividade em volume e D_{cg} é a difusividade em contorno de grão.

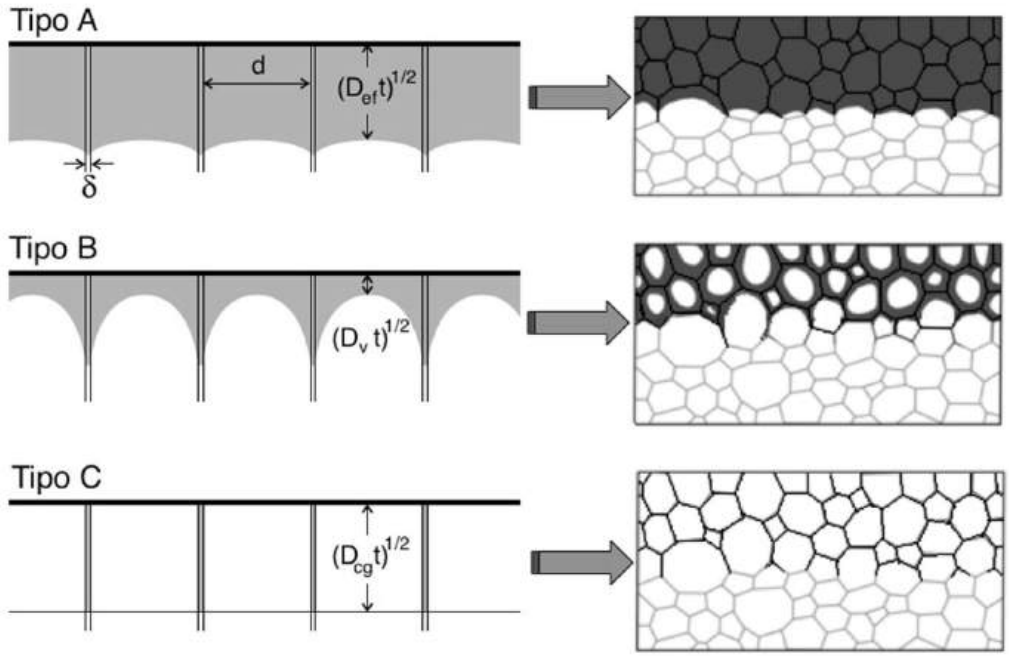


Fig.4.35- Cinética de difusão em policristais: regimes tipos A, B e C. d>>δ (d-tamanho de grão, δ-espessura do contorno). Difusividade: $D_{cg}>D_v$. Adaptada da Ref. 4.3.

b) Cinética de difusão do tipo B

As condições de cinética do tipo B (Fig.4.35) são frequentemente encontradas após tratamentos térmicos de difusão a temperaturas mais baixas e/ou por tempos relativamente pequenos e/ou em amostras com tamanho de grão grande. Nessas condições, a profundidade de penetração da difusão em volume, $(D_vt)^{1/2}$, pode tornar-se muito menor que o tamanho de grão e simultaneamente maior que a espessura do contorno de grão (δ). Na cinética de difusão do tipo B, ocorre difusão simultânea em volume a partir da superfície, difusão ao longo dos contornos de grãos e difusão lateral dos contornos de grãos para dentro de grãos. A condição para cinética do tipo B é:

$$\delta < \sqrt{D_v t} << d \tag{4.125}$$

onde d é o tamanho de grão, δ é a espessura do contorno de grão e D_v é difusividade em volume.

c) Cinética de difusão do tipo C

A cinética de difusão do tipo C (Fig.4.35) corresponde a tempos de tratamentos térmicos

menores e/ou coeficiente de difusão em volume desprezível quando comparado ao coeficiente de difusão em contornos de grãos, resultando em uma profundidade de penetração em volume muito menor do que a espessura do contorno de grão. Nesse caso a espécie que se difunde fica confinada ao contorno de grão e a sua penetração ocorre essencialmente nesse contorno. A cinética do tipo C é definida pela relação:

$$\sqrt{D_v t} << \delta \tag{4.126}$$

onde δ é a espessura do contorno de grão e D_v é difusividade em volume.

A cinética do tipo C tem interesse prático, pois permite a medida direta do coeficiente de difusão em contornos de grãos, D_{cg}, e não do produto ($D_{cg}\delta$) como ocorre na cinética do tipo B. Na prática, as condições experimentais para ser observar a cinética de difusão do tipo C são muito difíceis de realizar, devido à pequena penetração em volume da espécie que se difunde e a sua baixa concentração nos contornos dos grãos.

4.9.3 Modelos para determinação de coeficiente de difusão intergranular

Os tratamentos matemáticos importantes para o estudo da difusão intergranular são baseados no modelo de Fisher (Ref. 4.15), que considera a difusão ao longo de um único contorno de grão. Pelo modelo, o contorno de grão é representado por uma tira, semi-infinita, uniforme, isotrópica e de alta difusividade, embutida em um cristal isotrópico de baixa difusividade e perpendicular a sua superfície (Fig.4.36). O contorno de grão tem espessura δ e difusividade D_{cg} e supõe-se que $D_{cg}>D_v$, onde D_v é o coeficiente de difusão em volume ou no retículo cristalino.

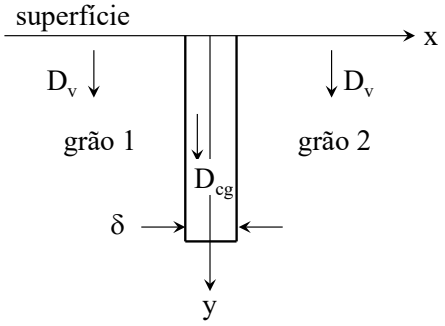


Fig.4.36- Modelo de Fisher de um contorno de grão isolado. D_v é a difusividade em volume, D_{cg} é a difusividade em contorno de grão e δ é a espessura do contorno de grão. Adaptada da Ref. 4.15.

Nos experimentos de difusão, uma camada de átomos traçadores, radioisótopos ou isótopos estáveis, é depositado na superfície. A amostra é submetida ao tratamento térmico de difusão a uma temperatura constante (T), por um certo intervalo de tempo (t). Os átomos

difundem na amostra por dois caminhos:

- ✓ difusão em volume nos grãos;
- ✓ difusão mais rápida ao longo do contorno de grão e difusão lateral do contorno de grão para as regiões dos grãos adjacentes ao contorno.

O processo de difusão pode ser descrito pelo conjunto de duas equações acopladas:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_v\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\right) \quad \text{onde } |x| > \frac{\delta}{2} \tag{4.127}$$

$$\frac{\partial c_{cg}}{\partial t} = D_{cg}\frac{\partial^2 c_{cg}}{\partial y^2} + \frac{2D_v}{\delta}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=\delta/2} \quad \text{onde } |x| < \frac{\delta}{2} \tag{4.128}$$

Estas equações representam a difusão em volume e em contorno de grão; c=c(x,y,t) é a concentração dos átomos que difundem no volume e $c_{cg}=c_{cg}(x,y,t)$ é a concentração dos átomos que difundem no contorno de grão. O segundo termo do lado direito da equação (4.128) se refere a difusão lateral dos átomos do contorno de grão para o volume.

Uma condição experimental é de uma fonte com concentração constante do traçador na superfície da amostra, $c(x,0,t)=c_0$=constante), que pode ser estabelecida pela deposição de uma camada de átomos do elemento (traçador) com espessura $h >> \sqrt{D_v t}$. A condição de fonte com concentração constante também se aplica quando a difusão ocorre de uma fase gasosa. Uma outra condição experimental é a de uma fonte instantânea ou camada fina do traçador depositada na superfície da amostra, em que a espessura é $h << \sqrt{D_v t}$.

As condições inicial e de contorno são:

$$c(x,y,0) = M\,\delta(y) \quad \text{e} \quad c(x,0,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi D_v t}} \tag{4.129}$$

onde δ(y) é a função delta de Dirac e M é a quantidade do traçador depositado na superfície por unidade de área. As equações básicas do modelo de Fisher (equações 4.127 e 4.128) podem ser resolvidas analiticamente, mas sua aplicabilidade é limitada devido à complexidade matemática da solução analítica.

Muitas medições são feitas usando um traçador (átomos de um elemento radioativo ou isótopo estável) e a técnica de seccionamento em série. Após o tratamento térmico de difusão finas camadas de material paralelas à superfície da fonte são removidas da amostra e, usando técnicas adequadas, mede-se a concentração média do traçador na camada, $\bar{c}$, como uma função da profundidade de penetração, y, obtendo-se o perfil de concentração. Por exemplo, se o traçador for um radioisótopo mede-se a atividade do traçador na camada, cujo valor está relacionado com $\bar{c}$.

Trabalhos têm sido desenvolvidos para a obtenção de soluções analíticas aproximadas para o modelo de Fisher e que permitem processar o perfil de concentração: $\bar{c}$ como uma função de y. Fisher considerou uma forma simplificada das equações (4.127 e 4.128) e obteve a solução aproximada para uma fonte constante:

$$\bar{c} \propto c_0 \exp\left(-\pi^{-1/4} w\right) \tag{4.130}$$

onde w é a profundidade de penetração reduzida, dada por:

$$w = \frac{y}{\sqrt{\delta D_{cg}}}\left(\frac{4D_v}{t}\right)^{1/4} \tag{4.131}$$

A equação (4.130) sugere que o perfil de concentração, $\bar{c}(y)$, plotado como $\ln(\bar{c})$ em função de y produziria uma linha reta. Conhecendo a inclinação da reta, $\partial \ln(\bar{c}) / \partial y$, pode-se determinar o produto δD_{cg}:

$$\delta D_{cg} = 1{,}128\left(\frac{D_v}{t}\right)^{1/2}\left(-\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial y}\right)^{-2} \tag{4.132}$$

O valor de D_v, coeficiente de difusão em volume, é suposto conhecido, por meio de medições da difusividade em monocristais do material. A solução de Fisher não é muito precisa e outras soluções aproximadas são usadas para avaliar o produto δD_{cg}.

Em experimentos de difusão típicos associados com a **cinética de difusão do tipo B**, o perfil de concentração pode ser decomposto em duas partes:

- ✓ 1ª parte – pequenas penetrações associadas à difusão em volume, D_v;
- ✓ 2ª parte – grandes penetrações (cauda da curva), que permite determinar o produto δD_{cg}.

O gráfico $\ln(\bar{c})$ em função de $y^{6/5}$ exibe uma dependência linear na região da cauda da curva associada à difusão em contorno de grão (Fig.4.37). A dependência de $\ln(\bar{c})$ com $y^{6/5}$ é empírica, mas fornece uma importante informação relacionada ao produto δD_{cg}.

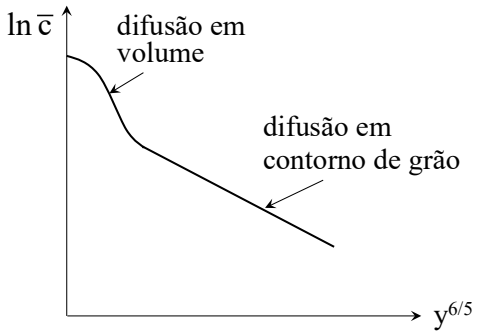


Fig.4.37- Ilustração típica do perfil de concentração na presença de contorno de grão.

No caso de experimentos com uma **fonte constante**, o valor de δD_{cg} é:

$$\delta D_{cg} = 1{,}322\left(\frac{D_v}{t}\right)^{1/2}\left(-\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial y^{6/5}}\right)^{-5/3} \tag{4.133}$$

onde $\left(-\partial \ln \bar{c} / \partial y^{6/5}\right)$ é a inclinação da reta da cauda da curva determinada no gráfico $\ln(\bar{c})$ em função de $y^{6/5}$. O valor de D_v é suposto conhecido por meio de medições da difusividade em monocristais do material.

A equação (4.133) só pode ser aplicada se: - o parâmetro β for maior que 10 (para que a concentração devida à difusão em volume da superfície e a concentração devida à difusão lateral do contorno de grão para os grãos possam ser distinguidas no perfil de concentração); - α for pequeno (para propósitos práticos $\alpha<0{,}1$). As equações que definem os parâmetros β e α são:

$$\beta \approx \frac{\delta D_{cg}}{2D_v\sqrt{D_v t}} \quad \text{e} \quad \alpha = \frac{\delta}{2\sqrt{D_v t}} \tag{4.134}$$

No caso de experimentos com **filmes finos (fonte instantânea)**, para α pequeno e $\beta>10$, o valor de δD_{cg} pode ser determinado da parte linear da curva $\ln(\bar{c})$ em função de $y^{6/5}$ (cauda da curva) e usando a equação:

$$\delta D_{cg} = 1{,}308\left(\frac{D_v}{t}\right)^{1/2}\left(-\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial y^{6/5}}\right)^{-5/3} \tag{4.135}$$

onde $\left(-\partial \ln \bar{c} / \partial y^{6/5}\right)$ é a inclinação da reta da cauda da curva determinada no gráfico $\ln(\bar{c})$ em função de $y^{6/5}$. Novamente, é importante conhecer o valor de D_v.

4.10 DIFUSÃO EM MATERIAIS AMORFOS

Observando um material amorfo ou não cristalino, verifica-se que ele é formado pelas mesmas unidades estruturais primárias que constituem os sólidos cristalinos de igual composição, mas essas unidades estruturais não apresentam uma disposição regular, isto é, não existe ordenação geométrica e nem uma periodicidade de longo alcance nas três direções do espaço.

Os princípios físicos aplicados à difusão em sólidos cristalinos também podem ser usados na discussão da difusão em materiais não cristalinos. Os coeficientes de difusão em materiais amorfos ou não cristalinos, tais como: vidros de óxidos, polímeros e vidros metálicos, podem ser obtidos usando qualquer um dos métodos (soluções da 2ª lei de Fick) aplicáveis aos

cristais. Diferente da difusão em cristais, os coeficientes de difusão em materiais amorfos tendem a mudar com o tempo, devido à relaxação estrutural do estado amorfo à temperatura do experimento de difusão (Fig.4.38).

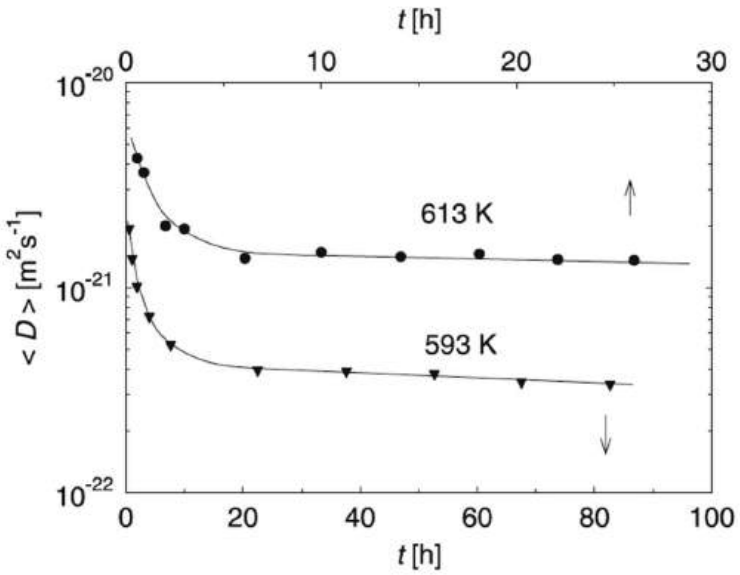


Fig.4.38- Difusividade média temporal do ^{59}Fe na liga amorfa $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$. As setas indicam escalas de tempo diferentes. Ref. 4.16.

Os materiais amorfos são termodinamicamente metaestáveis, pois eles podem sofrer cristalização (o material amorfo transforma-se em uma ou mais fases cristalinas) e suas propriedades podem depender de sua história térmica. Durante o aquecimento de um material amorfo até a faixa de temperatura de transição vítrea, as suas propriedades podem mudar em decorrência de um processo denominado de **relaxação estrutural**. A relaxação estrutural de um material amorfo leva a um estado amorfo mais estável e é acompanhada de mudanças em algumas propriedades físicas, tais como: viscosidade, capacidade térmica e expansão térmica.

O coeficiente de difusão em um sólido amorfo varia com a temperatura de acordo com a equação de Arrhenius, o que é considerado uma evidência de que a espécie que difunde move-se superando uma barreira de energia, como no caso dos cristais. Além disso, a barreira de energia será menos regular do que no caso dos cristais. Portanto, não é simples usar resultados dos experimentos difusionais para assinalar mecanismos dos movimentos atômicos em sólidos não cristalinos.

REFERÊNCIAS

4.1- D. R. Askeland et al., The Science and Engineering of Materials. Cengage Learning, Inc., 6th edition, 2010.

4.2- David A. Porter et al., Phase Transformations in Metals and Alloys. Taylor & Francis Group, 2009.

4.3- H. Meher, Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes. Springer, 2007.

4.4- D. W. Readey, Kinetics in Materials Science and Engineering. Taylor & Francis Group, 2016.

4.5- K. Kiuchi and R. B. McLellan, The solubility and diffusivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron. Acta Metallurgical, 31(1983)961-984.

4.6- J. R. G. da Silva and R. B. McLellan, Diffusion of carbon and nitrogen in BCC iron. Materials Science and Engineering, 26(1976)83-87.

4.7- E. A. Brandes and G. B. Brook (Editors), Smithells Metals Reference Book. 7th edition, Butterworth- Heinemann, Oxford, 1992.

4.8- R. Abbaschian, L. Abbaschian and R. E. Reed-Hill, Physical Metallurgy Principles. 4th edition, Cengage Learning, 2009.

4.9- I. D. Choi et al., An analysis of diffusion-induced porosity in Cu-Ni laminate composites. Materials Science and Engineering A, 124(1990)L15-L18.

4.10- W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics. John Wiley & Sons, Inc., 1976.

4.11- Y. Oishi and K. Ando, Oxygen self-diffusion in cubic ZrO_2 solid solutions. G. Simkovich et al. (eds.), Transport in Nonstoichiometric Compounds, Plenum Press, New York, 1985.

4.12- R. E. Hoffman and D. Turnbull, Lattice and Grain Boundary Self-Diffusion in Silver. Journal Applied Physics, 22(1951)634.

4.13- L. G. Harrison, Influence of Dislocations on Diffusion Kinetcs in Solids with Particular Reference to the Alkali Halides. Transactions of Faraday Society, 57(1961)1191.

4.14- E. W. Hart, On the Role of Dislocations in Bulk Diffusion. Acta Metallurgica, 5(1957)597.

4.15- J. C. Fisher, Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion. Journal Applied Physics. 22(1951)74.

4.16- J. Horvath and H. Mehrer, Tracer diffusion of ^{59}Fe in amorphous $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$. Crystal Lattice Defects and Amorphous Materials, 13(1985)1-14.

EXERCÍCIOS

4.1) Cite alguns fatores físicos e estruturais que favorecem o processo difusional em sólidos.

4.2) a) Compare os mecanismos atômicos de difusão por lacuna e intersticial.

b) Cite duas razões para que a difusão intersticial seja normalmente mais rápida que a difusão por lacunas.

4.3) Valores experimentais dos coeficientes de difusão em função da temperatura para a difusão do hidrogênio na SiO_2 vítrea são dados na Tabela 4.4. Determine a energia de ativação, Q, e o valor de D_0.

Tabela 4.4- Difusão do hidrogênio na SiO_2 vítrea.

T (ºC)	D (cm^2/s)	T (ºC)	D (cm^2/s)
100	$8,1x10^{-10}$	900	$6,85x10^{-6}$
200	$9,99x10^{-9}$	1000	$7,19x10^{-6}$
300	$3,22x10^{-8}$	1100	$1,30x10^{-5}$
400	$2,58x10^{-7}$	1200	$1,68x10^{-5}$
500	$3,20x10^{-7}$	1300	$3,32x10^{-5}$
600	$1,50x10^{-6}$	1400	$2,56x10^{-4}$
700	$4,21x10^{-6}$	1500	$2,85x10^{-4}$
800	$4,54x10^{-6}$		

4.4) Mostre que $c(x,t)=\frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$ é solução da 2ª lei de Fick.

4.5) Uma chapa de Fe (CCC) de 1mm de espessura foi exposta a uma atmosfera carbonetante em uma face e a outra face a uma atmosfera descarbonetante, a 725ºC. Após o estado estacionário ser alcançado, a chapa foi rapidamente resfriada até a temperatura ambiente. As concentrações de carbono nas duas faces da chapa foram determinadas: 0,012% em peso e 0,0075% em peso. Determine o coeficiente de difusão se o fluxo de carbono é $1,4x10^{-8}kg/m^2s$. Densidade do Fe=$7,86g/cm^3$; densidade do carbono=$2,25g/cm^3$.

4.6) O hidrogênio pode ser estocado a 1,0MPa a 400ºC em um recipiente esférico de Fe de 0,1mm de espessura e 0,1m de raio interno. Calcule a taxa de queda de pressão (MPa/s) como resultado da difusão do H através da parede do recipiente. Considere D=$1x10^{-8}m^2/s$ e que a concentração do gás H no ferro na superfície interna da parede no equilíbrio seja dada por: $c_S=37,8x10^{-3}P^{1/2}$ mol/m^3 (P em Pa). Suponha que o gás H se comporte como um gás ideal.

4.7) Estime o fluxo estacionário de hidrogênio atômico a 25ºC através da parede de um vaso de aço de espessura igual a 4mm. A superfície interna do vaso é mantida saturada com uma concentração de 4,2mol/m^3 e a parede externa é exposta à atmosfera. A difusividade do hidrogênio atômico no Fe(α) é: D_0=0,1mm^2/s e Q=13,4kJ/mol. Se o vaso contém 20mol de hidrogênio, estime em horas o tempo necessário para dissipar todo o hidrogênio, supondo que o vaso tem uma área superficial de 2m^2. Explique por que é possível armazenar o hidrogênio em cilindros de ferro por períodos mais longos.

4.8) O conteúdo de C em uma amostra de aço é de 0,20% em peso (%W). A amostra é cementada em uma atmosfera que mantém a concentração de carbono na superfície da amostra igual a 1,0%W. Para que este tratamento seja efetivo, deve se estabelecer uma concentração de carbono de 0,6%W a 0,75mm abaixo da superfície. Especifique um tratamento térmico apropriado em termos de temperatura e tempo entre 900 e 1050ºC.
Dado: $D_C(Fe)=2,3x10^{-5}exp(-148000/RT)m^2/s$.

4.9) Os coeficientes de difusão do Cu no Al a 500 e 600ºC são $4,8x10^{-14}$ e $5,3x10^{-13}m^2/s$, respectivamente. Determine o intervalo de tempo a 500ºC que produzirá o mesmo resultado de difusão (em termos da concentração de Cu em algum ponto específico no Al) obtido no tratamento térmico de 10h a 600ºC.

4.10) Os coeficientes de difusão do carbono no Fe(α, CCC) e no Fe(γ, CFC) são dados por:

$D[Fe(\alpha)]=6,2x10^{-7}exp(-80000/RT)\ m^2/s$ e $D[Fe(\gamma)]=2,3x10^{-5}exp(-148000/RT)\ m^2/s$.

a) Calcule os dois coeficientes de difusão a 900ºC.
b) Explique a diferença dos valores de D[Fe(α)] e D[Fe(γ)].
c) Por que os tratamentos térmicos comerciais de cementação são realizados com o aço na condição austenítica: Fe(γ, CFC)?

4.11) Um par de difusão é preparado usando dois metais hipotéticos A e B. Após 30h de tratamento térmico a 1000K (e subsequente resfriamento para a temperatura ambiente), a concentração de A em B é de 3,2%W (% em peso) a 15,5mm dentro do metal B. Se um outro tratamento é conduzido em par de difusão idêntico por 30h e a 800K, qual é a posição dentro do metal B onde a concentração de A em B é de 3,2%W?
Dado: difusividade de A em B é $D=1,8x10^{-5}exp(-152000/RT)\ m^2/s$.

4.12) Qual é o tamanho de grão para que a mesma quantidade em massa de Ag a 500ºC seja transportada através do contorno de grão e através do grão? Suponha que a espessura do contorno de grão seja igual a $5x10^{-8}$cm.

Dados: $D_{cg}=0,025exp(-84840/RT)m^2/s$ e $D_v=0,895exp(-208980/RT)m^2/s$.

4.13) O radioisótopo ^{22}Na foi colocado na forma de um filme fino na superfície de uma amostra de vidro e o sistema aquecido por 4h a 411ºC. A radioatividade perpendicular à superfície da amostra foi medida e os valores em função da distância de penetração são dados na Tabela 4.5. Calcule o coeficiente de difusão do traçador (^{22}Na) no vidro.

Tabela 4.5- Atividade do radioisótopo ^{22}Na em função da distância.

Distância (μm)	Atividade (contagens/s)	Distância (μm)	Atividade (contagens/s)
80	$2,239x10^5$	120	$3,981x10^3$
90	$1,112x10^5$	130	$1,479x10^3$
100	$3,311x10^4$	140	$3,020x10^2$
110	$1,549x10^4$		

4.14) Isótopo estável ^{18}O difundiu-se em uma amostra policristalina de ZnO a 900ºC por 49h. O perfil de concentração apresenta uma cauda mostrando que ocorreu uma extensa difusão em contorno de grão. A variação da concentração do isótopo com profundidade na cauda do perfil de penetração é dada na Tabela 4.6. Calcule o coeficiente de difusão em contorno de grão do ^{18}O em ZnO policristalino, supondo que o coeficiente de difusão em volume a 900ºC é $5,53x10^{-21}m^2/s$ e que a espessura do contorno de grão é considerada como 1nm. Calcule o valor de β.

Tabela 4.6- Concentração de ^{18}O em função da distância.

Distância (μm)	Concentração (%)
0,21	1,850
0,175	2,118
0,15	2,387
0,125	2,656
0,1	2,925

4.15) Uma tubulação de plástico de 10m de comprimento é usado para entregar um fluxo de N_2 a 1atm a um forno em um laboratório. Moléculas de oxigênio podem se dissolver no plástico quando ele está exposto ao ar à temperatura ambiente. Como as moléculas de oxigênio difundem através da parede da tubulação, oxigênio é introduzido na corrente de N_2 puro, o qual flui para o forno a uma taxa de 0,1L/s. A tubulação cilíndrica tem um diâmetro externo de 6mm e uma espessura da parede 1mm. A difusividade do O_2 no plástico é de

$10^{-12}cm^2/s$ à temperatura de 300K. Na superfície externa do tubo, o oxigênio é incorporado no plástico a uma taxa consistente com a reação química de 1ª ordem: $J_S = k_S P_{O_2}$, onde $k_S=10^{10}cm^{-2}s^{-1}atm^{-1}$ e $P_{O_2} = 0,2atm$ para o ar. Estime, supondo regime estacionário de difusão:

a) a diferença de concentração de O_2 dentro do plástico, da superfície externa para a superfície interna do tubo;

b) a concentração em partes por bilhão (ppb) de O_2 presente na corrente de gás quando ele entra no forno. Considere que o N_2 se comporte como um gás ideal.

4.16) Duas tecnologias podem ser usadas para o processo de dopagem de cristais semicondutores (wafer). Na tecnologia A, um wafer do semicondutor elementar é equilibrado a alta temperatura com uma fase gasosa, onde a composição do dopante na superfície do wafer é fixada em 10^{17} átomos/cm^3. Na tecnologia B, um wafer do semicondutor elementar é recoberto com um filme fino contendo 10^{16} átomos do dopante/cm^2, que é difundido para o interior do cristal durante o tratamento térmico à mesma temperatura usada na tecnologia A. A especificação para o processo de dopagem é 10^{16} átomos do dopante/cm^3 a uma profundidade de 10μm da superfície do wafer, na qual a concentração de dopante inicial é zero. Qual tecnologia leva um tempo menor para atingir a concentração de dopante na profundidade de 10μm? A difusividade do dopante no wafer é $10^{-9}cm^2/s$.

4.17) Uma amostra de aço com Fe-0,8% em peso de C (aço eutetoide) é decarbonetada em uma atmosfera que mantém a superfície da amostra essencialmente livre de C.

a) Se a descarbonetação é produzida a 730ºC, uma camada livre de C de ferrita forma-se na superfície da amostra. Deduza uma equação relacionando a espessura da camada de ferrita com a diferença de concentração através da camada de ferrita ($c^{\gamma\alpha}$-$c^{\alpha\gamma}$) e a difusividade do C na ferrita (D), onde $c^{\gamma\alpha}$ e $c^{\alpha\gamma}$ são as concentrações de C na austenita e ferrita na interface α/γ (ferrita/austenita), respectivamente.

b) Supondo que $c^{\alpha\gamma}$=0,02%C e que $D=4,2x10^{-7}cm^2/s$ (difusividade do C na ferrita), determine o tempo de tratamento térmico para formar uma camada de ferrita com 0,01cm de espessura.

Capítulo 5. Cinética de Nucleação e Crescimento

5.1 INTRODUÇÃO

As transformações de fases líquido-sólido e sólido-sólido são também conhecidas como transformações de fases condensadas. Essas transformações são governadas pela termodinâmica. Quando uma região da matéria pode abaixar sua energia livre de Gibbs pela mudança de composição química, estrutura cristalina, densidade ou qualquer outra característica que define uma fase, uma transformação de fase ocorre. A transformação de uma fase em outra tende a ocorrer espontaneamente levando o sistema a uma condição de menor energia livre de Gibbs e maior estabilidade. As transformações de fases na matéria condensada podem ser divididas em duas principais categorias: transformações difusionais e transformações adifusionais. As transformações adifusionais, como a transformação martensítica, não requer o transporte de átomos através de um contorno de fase.

As **transformações difusionais** envolvem fluxo de átomos e podem ser subdividas em dois tipos: - nucleação e crescimento; - contínua. O termo transformação de fase **contínua** é restrito às transformações em que ocorre uma mudança gradual na composição química, ordem atômica ou magnetização dentro da fase com o tempo, que resulta na formação de uma fase inteiramente nova, como a transformação de fase por decomposição espinodal.

As transformações de fases por **nucleação e crescimento**, que começam com flutuações de composição, podem ocorrer como eventos aleatórios devido à vibração térmica dos átomos e são fortemente localizadas e intensas. O sistema é metaestável com relação à formação de pequenas regiões com a composição da nova fase (nucleação) e a transformação continua com a nucleação e crescimento da nova fase. Podem ser consideradas como transformações que ocorrem pelo processo de nucleação e crescimento: precipitação, solidificação, transformação eutetoide, transformação massiva, transformação alotrópica e polimórfica, recristalização e crescimento de grão.

Nas transformações de fases por nucleação e crescimento a nova fase que se forma pode apresentar estrutura cristalina e/ou composição química diferente da fase existente, havendo necessidade de fluxo de átomos para que a transformação ocorra; **a transformação de uma fase em outra não é um processo instantâneo**. A nucleação de partículas da nova fase envolve a difusão de átomos no interior da fase existente e o seu rearranjo segundo a estrutura cristalina característica da nova fase. O crescimento dessas partículas envolve o movimento de átomos em direção às partículas, através da sua interface e no seu interior.

5.2 CINÉTICA DE NUCLEAÇÃO

A nucleação é o processo associado ao surgimento de pequenas partículas estáveis da nova fase (agregados contendo aproximadamente centenas de átomos). Uma partícula de átomos da nova fase é denominada de embrião até atingir um tamanho crítico, quando então se torna um núcleo. Um embrião cresce, em decorrência de flutuações térmicas, até atingir o tamanho crítico ou dissolve-se, retornando aos átomos individuais.

No processo de nucleação, o volume da partícula da nova fase, que substitui a fase existente, resulta em uma diminuição local da energia livre de Gibbs e na formação de uma interface entre essa partícula e a fase na qual ela se forma. A energia de superfície é positiva, o que resulta em um aumento local de energia. A estabilidade da nova partícula está associada a um balanço de energia entre a variação negativa de energia associada ao seu volume e a variação positiva de energia associada à sua interface. Assim, para que ocorra a nucleação da nova fase, é necessária uma **força motriz** que supere a barreira de energia associada ao surgimento da interface.

A nucleação de partículas da nova fase é normalmente classificada em nucleação homogênea e nucleação heterogênea. Na **nucleação homogênea**, a nova fase surge em posições aleatórias no volume da fase matriz metaestável. Na **nucleação heterogênea**, a nova fase se forma preferencialmente em interfaces presentes. As interfaces nas transformações no estado sólido incluem os contornos de grãos, partículas de segunda fase e heterogeneidades na microestrutura, tais como: bandas de deformação e bandas de cisalhamento. No processo de solidificação, as interfaces incluem as paredes do molde, partículas de impurezas e agentes nucleadores adicionados na forma de pó ao metal líquido.

5.2.1 Força motriz para a transformação de fase

A força motriz (ΔG_V – energia livre de Gibbs molar por unidade de volume) para a transformação devido a uma mudança na temperatura pode ser estimada usando relações termodinâmicas simples.

Considere a transformação da fase α para a fase β. Na Fig.5.1 é mostrada a energia livre de Gibbs da fase matriz (α) e da nova fase (β) em função da temperatura, onde T_E é a temperatura de equilíbrio, ou seja, a temperatura em que as fases α e β coexistem em equilíbrio estável a uma dada pressão. Acima da temperatura de equilíbrio ou de transição a fase estável é α e abaixo de T_E a fase estável é β. Para vencer a barreira energética associada à formação da interface e possibilitar o início da nucleação, é necessário que a temperatura (T)

atinja um valor um inferior à temperatura T_E, sendo a diferença entre a temperatura T_E e T denominada super-resfriamento ($\Delta T=T_E-T$, sendo $\Delta T>0$). O processo de nucleação é ativado termicamente. À temperatura T, a fase α é metaestável e tende a se transformar espontaneamente em β, que tem menor energia livre de Gibbs.

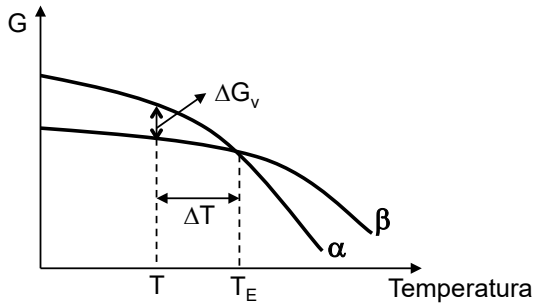


Fig.5.1- Energia livre de Gibbs das fases em função da temperatura; super-resfriamento ΔT.

A variação de energia livre de Gibbs do sistema associada ao super-resfriamento é a força motriz para o processo de nucleação:

$$\Delta G_V = G^{\beta} - G^{\alpha} < 0 \tag{5.1}$$

onde ΔG_V é a variação de energia livre de Gibbs por unidade de volume (J/m^3), dada pela razão entre a variação de energia livre de Gibbs molar (ΔG em J/mol) e o volume molar (V_M em m^3/mol):

$$\Delta G_V = \frac{\Delta G}{V_M} \quad \text{e} \quad V_M = \frac{M}{\rho} \tag{5.2}$$

onde M é a massa molecular ou atômica em kg/mol e ρ é a densidade em kg/m^3.

Usando a equação (2.30), pode-se escrever a força motriz, ΔG_V, em termos de ΔH_V e ΔS_V:

$$\Delta G_V = \Delta H_V - T\Delta S_V \tag{5.3}$$

onde ΔH_V e ΔS_V são a entalpia (J/m^3) e a entropia (J/Km^3) de transformação por unidade de volume, respectivamente. Na temperatura de equilíbrio, T_E, a energia livre de Gibbs das fases são iguais:

$$T = T_E \quad \Rightarrow \quad G^{\beta} = G^{\alpha} \quad \text{ou} \quad \Delta G_V = 0 \quad \text{e} \quad \Delta H_V = T_E \Delta S_V \tag{5.4}$$

Supondo que ΔH_V e ΔS_V não variem com a temperatura, pode-se determinar ΔG_V a uma temperatura diferente de T_E. Substituindo a equação (5.4) na equação (5.3):

$$\Delta G_V \approx \Delta H_V - T\frac{\Delta H_V}{T_E} \quad \Rightarrow \quad \Delta G_V = \Delta H_V \left(\frac{T_E - T}{T_E} \right)$$

$$\Delta G_V = \Delta H_V \left(\frac{\Delta T}{T_E} \right) \quad \text{ou} \quad \Delta G_V = \Delta S_V \Delta T \tag{5.5}$$

onde $\Delta T = T_E - T > 0$ é o super-resfriamento abaixo da temperatura de equilíbrio. Se $\Delta H_V < 0$ (calor é liberado na transformação, como no processo de solidificação), a diminuição da temperatura abaixo do valor de equilíbrio resulta na força motriz para a transformação: $\Delta G_V < 0$. Quanto maior o super-resfriamento em relação à temperatura de equilíbrio, maior será a força motriz para a transformação.

5.2.2 Nucleação na transformação de fase líquido-sólido – Sistema unário

A transformação da fase líquida em uma fase sólida (solidificação) é talvez a mais importante transformação que se estuda, porque quase todos os materiais sofrem essa transformação antes de se tornarem objetos úteis. As propriedades do produto são determinadas, em grande parte, pela natureza do processo de solidificação.

Os líquidos possuem uma estrutura na qual os átomos estão arranjados de modo ordenado a curta distância e têm um número de coordenação aproximadamente igual ao dos sólidos; os átomos nos líquidos não apresentam ordem a longa distância.

A nucleação no processo de solidificação pode ocorrer de forma homogênea ou heterogênea.

a) Nucleação homogênea

Na nucleação homogênea durante o processo de solidificação, a nova fase surge em posições aleatórias no volume da fase matriz metaestável. Na formação da fase sólida no interior da fase líquida, qualquer variação de volume é acomodada pelo líquido, ou seja, um volume de líquido é convertido em um volume equivalente de sólido sem qualquer expansão ou contração.

Para analisar os conceitos referentes à nucleação de uma nova fase será considerada, inicialmente, a **solidificação de um sistema unário** (um componente). Na fase líquida, ocorre a formação de agrupamentos de átomos com o arranjo cristalino da fase sólida, que podem, devido às flutuações térmicas, incorporar ou perder átomos. Esse agrupamentos de átomos podem ser considerados embriões, que por simplicidade serão considerados como **partículas esféricas**. Os embriões sólidos começam a se formar em pequenas regiões no volume do líquido, devido ao super-resfriamento imposto ao sistema. Esses embriões esféricos têm raio **r** e contêm um número **n** de átomos (Fig.5.2).

Inicialmente o sistema é monofásico e o volume da fase líquida é V^{ℓ}. A energia livre de

Gibbs por unidade de volume da fase líquida é G^{ℓ}. A energia livre de Gibbs desse sistema é:

$$G_1 = V^{\ell} G^{\ell} \tag{5.6}$$

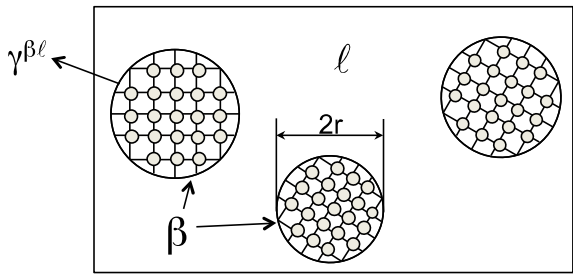


Fig.5.2- Embriões esféricos da fase sólida β de raio **r** no volume do líquido.

Quando uma partícula esférica (embrião) da fase sólida (β) se forma no interior da fase líquida com volume $V^{\beta} = 4\pi r^3/3$ e área superficial $A^{\beta} = 4\pi r^2$, sua energia livre de Gibbs por unidade de volume é G^{β} e a energia superficial é $A^{\beta}\gamma^{\beta\ell}$, onde $\gamma^{\beta\ell}$ é a energia de superfície sólido-líquido. A energia livre de Gibbs do sistema contendo um embrião é:

$$G_2 = \left(V^{\ell} - V^{\beta}\right) G^{\ell} + V^{\beta} G^{\beta} + A^{\beta}\gamma^{\beta\ell} \tag{5.7}$$

A variação de energia livre de Gibbs do sistema no processo de nucleação homogênea (ΔG_{hom}) vale:

$$\Delta G_{hom} = G_2 - G_1 = \left(V^{\ell} - V^{\beta}\right) G^{\ell} + V^{\beta} G^{\beta} + A^{\beta}\gamma^{\beta\ell} - V^{\ell} G^{\ell}$$

$$\Delta G_{hom} = \left(G^{\beta} - G^{\ell}\right) V^{\beta} + A^{\beta}\gamma^{\beta\ell} = V^{\beta}\Delta G_V + A^{\beta}\gamma^{\beta\ell} \tag{5.8}$$

onde ΔG_V é a energia livre de Gibbs por volume do núcleo e, sendo $\Delta G_V = G^{\beta} - G^{\ell} < 0$, tem-se:

$$\Delta G_V < 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta G_V = -\left|\Delta G_V\right| \tag{5.9}$$

A equação (5.8) pode ser reescrita para o embrião esférico:

$$\Delta G_{hom} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \left|\Delta G_V\right| + 4\pi r^2 \gamma^{\beta\ell} \tag{5.10}$$

Na Fig.5.3 é mostrado o gráfico da variação da energia livre de Gibbs do sistema em função do raio (**r**) do embrião esférico. Observa-se que existe um valor crítico do raio do embrião ($\mathbf{r}^*$) que corresponde a um valor máximo da energia livre de Gibbs, ΔG^*. Se o raio do embrião é menor que o raio crítico ($r<r^*$), a energia associada à interface do embrião prepondera sobre a energia associada ao volume (força motriz ΔG_V) e qualquer embrião formado tende a ser reabsorvido pelo líquido, pois o crescimento do embrião não é termodinamicamente espontâneo ($d\Delta G_{hom}/dr>0$). Se o raio do embrião é maior ou igual ao raio crítico ($r \geq r^*$), a energia livre de Gibbs do sistema passa a diminuir com o aumento de **r** e

os embriões apresentam espontaneidade de crescimento ($d\Delta G_{hom}/dr<0$) e a partir desse momento os embriões são considerados **núcleos**, que crescem formando os cristais.

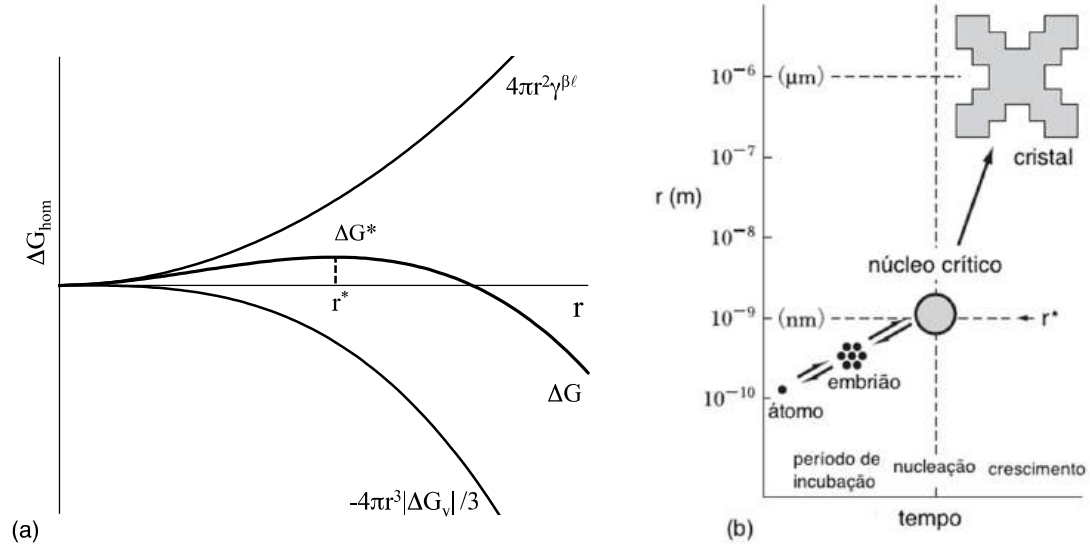


Fig.5.3- a) Variação da energia livre de Gibbs do sistema devido ao aparecimento do embrião em função do seu raio; b) o processo de nucleação homogênea.

O valor do raio crítico (r^*) correspondente ao valor máximo de ΔG_{hom} (ΔG^*), que é a energia de formação do embrião de raio crítico, vale:

$$\frac{d\Delta G(hom)}{dr}=0 \quad \Rightarrow \quad r^* = \frac{2\gamma^{\beta\ell}}{|\Delta G_V|} \quad \text{e} \quad \Delta G^* = \frac{16\pi(\gamma^{\beta\ell})^3}{3\left(|\Delta G_V|\right)^2} \tag{5.11}$$

Os valores de $\mathbf{r}^*$ e ΔG^* são ambos positivos; ΔG^* é a energia de ativação que deve ser superada para o núcleo se formar. Como o valor de ΔG_V é proporcional ao valor do super-resfriamento $\Delta T=T-T_F$ ($T_E=T_F$ é a temperatura de fusão), das equações (5.5 e 5.11):

$$r^* = \frac{2\gamma^{\beta\ell}T_F}{|\Delta H_V|\Delta T} \quad \text{e} \quad \Delta G^* = \frac{16\pi(\gamma^{\beta\ell})^3 T_F^2}{3\left(|\Delta H_V|\Delta T\right)^2} \tag{5.12}$$

Observa-se que, quanto maior o valor do super-resfriamento, maior é a força motriz e menor será o raio crítico do embrião (r^*). No processo de solidificação a temperaturas mais altas, próximas da temperatura de fusão, ΔT é pequeno, o que resulta em um maior raio crítico do embrião e maior o valor de ΔG^* (Fig.5.4). A entalpia de fusão (solidificação) por unidade de volume está relacionada à entalpia molar de fusão (calor latente de fusão ou solidificação):

$$\Delta H_V = \frac{\Delta H_F}{V_M} \tag{5.13}$$

onde V_M é o volume molar do componente (substância pura).

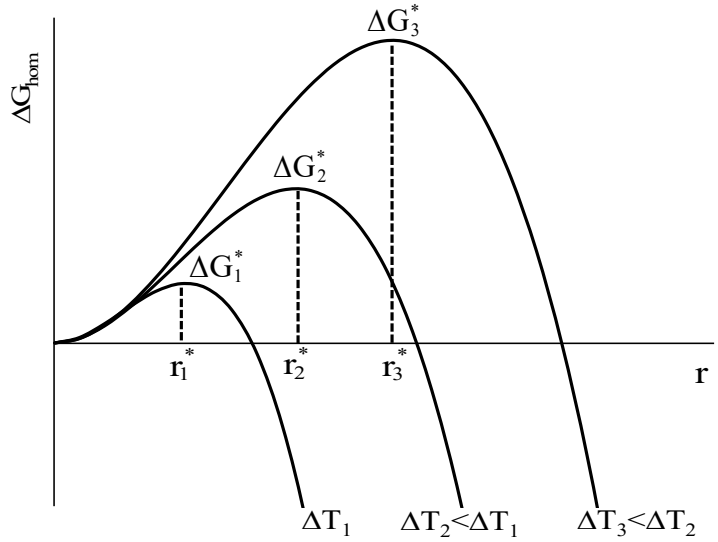


Fig.5.4- Variação da energia livre de Gibbs do sistema devido ao aparecimento do embrião em função do seu raio para diferentes valores de super-resfriamento ($\Delta T=T_F-T$).

Na Fig.5.5 é mostrado o raio crítico (r^*), para diferentes temperaturas de transformação para o processo de solidificação da água, cujos dados termodinâmicos a 1atm são: T_F=273K, V_M=1,9x10^{-5}m^3/mol, ΔH_F=6,02kJ/mol e $\gamma^{\beta/\ell}$=0,033J/m^2 (Ref. 5.1). Observa-se que a temperaturas próximas à temperatura de fusão o raio crítico do embrião começa a aumentar rapidamente e à temperatura de fusão o raio crítico seria infinito.

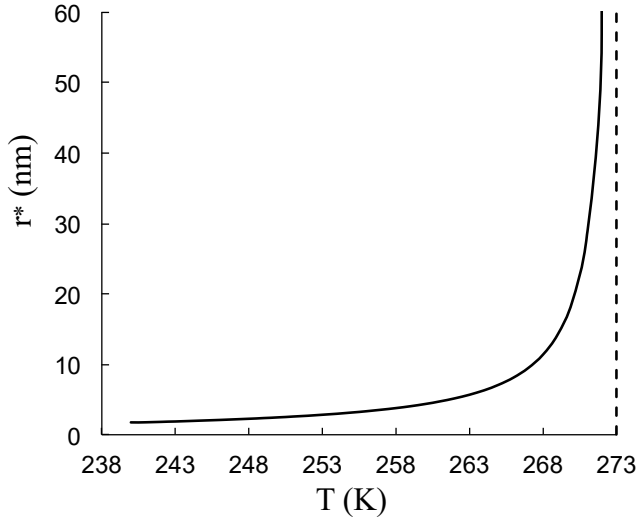


Fig.5.5- Raio crítico do núcleo do gelo que se forma por nucleação homogênea em função da temperatura de transformação (solidificação da água). T_F=273K, V_M=1,9x10^{-5}m^3/mol, ΔH_F=6,02kJ/mol e $\gamma^{\beta/\ell}$=0,033J/m^2 (Ref. 5.1).

Exemplo 5.1

Dada a energia de um sistema em J/kg (E_k), determine a energia do sistema em J/mol (E_m), J/m^3 (E_V) e J (E_{at} – J/"átomo"), sendo M a massa atômica (ou molecular) do sistema e ρ a

densidade do sistema. Determine o volume atômico, V_{at}.

Energia em J/mol (E_m):

$$E_m = E_k M \quad \left(\frac{J}{mol} = \frac{J}{kg} x \frac{kg}{mol} \right) \tag{5.14}$$

Energia em J/m³ (E_V):

$$E_V = E_k \rho \quad \left(\frac{J}{m^3} = \frac{J}{kg} x \frac{kg}{m^3} \right) \tag{5.15}$$

Energia em J – energia por átomo (E_{at}):

$$E_{at} = E_k \frac{M}{N_o} \quad \left(J = \frac{J}{kg} x \frac{kg}{mol} x \frac{1}{\text{átomos} / mol} \right) \tag{5.16}$$

onde N_o é o número de Avogadro.

Volume atômico (V_{at}):

$$V_M = \frac{M}{\rho} \quad (\text{volume molar}) \quad e \quad V_{at} = \frac{V_M}{N_o} \tag{5.17}$$

O embrião esférico que se forma no interior do líquido contém **n** átomos, cujo valor é calculado, aproximadamente, pela razão entre o volume do embrião e o volume atômico (V_{at}):

$$n = \frac{V_{embrião}}{V_{at}} = \frac{4\pi r^3}{3V_{at}} \quad \Rightarrow \quad r = \left(\frac{3nV_{at}}{4\pi} \right)^{1/3} \tag{5.18}$$

Substituindo o valor de **r** na equação (5.10) e usando as equações (5.15 a 5.17) para correlacionar a energia livre de Gibbs por volume com a energia livre de Gibbs por átomo (ΔG_{at}), tem-se:

$$\Delta G_V = \frac{\Delta G_{at}}{V_{at}} \quad \Rightarrow \quad \Delta G_{hom} = -\frac{4}{3}\pi \left(\frac{3nV_{at}}{4\pi} \right) \frac{\left|\Delta G_{at}\right|}{V_{at}} + 4\pi \left(\frac{3nV_{at}}{4\pi} \right)^{2/3} \gamma^{\beta\ell}$$

$$\Delta G_{hom} = -n\left|\Delta G_{at}\right| + 4\pi \left(\frac{3nV_{at}}{4\pi} \right)^{2/3} \gamma^{\beta\ell} \tag{5.19}$$

O número de átomos no núcleo de raio crítico pode ser determinado impondo que $d\Delta G_{hom}/dn=0$ ou substituindo o valor de **r** (equação 5.18) na equação (5.11), bem como o valor da energia livre de Gibbs de formação do embrião de raio crítico:

$$\frac{d\Delta G_{hom}}{dn} = 0 \quad \Rightarrow \quad n^* = \frac{32\pi}{3} \left(\frac{\gamma^{\beta\ell}}{\left|\Delta G_{at}\right|} \right)^3 \left(V_{at} \right)^2 \quad e \quad \Delta G^* = \frac{16\pi(\gamma^{\beta\ell})^3}{3\left(\left|\Delta G_{at}\right|\right)^2} \left(V_{at} \right)^2 \tag{5.20}$$

Exemplo 5.2

Calcule o valor do raio crítico e o número de átomos no embrião crítico quando o Cu sólido se forma por nucleação homogênea, sob um super-resfriamento $\Delta T=236K$. Dados: $T_F=1358K$, $M=0,06335kg/mol$, $\rho=8,96x10^3kg/m^3$, $\Delta H_F=\Delta H_k=2,117x10^5J/kg$, $\gamma^{\beta\ell}=0,177J/m^2$ e o parâmetro do retículo CFC do Cu é $a_0=3,6147x10^{-10}m$.

Da equação (5.15):

$$\Delta H_V = \Delta H_k \rho = 2,117x10^5 x8,96x10^3 = 1,897x10^9 J/m^3$$

Calcula-se o raio crítico usando a equação (5.12):

$$r^* = \frac{2\gamma^{\beta\ell} T_F}{\left|\Delta H_V\right| \Delta T} = \frac{2x0,177x1358}{1,897x10^9 x236} = 1,074x10^{-9} m$$

Da equação (5.17) determina-se o volume atômico e usando a equação (5.18) estima-se o número de átomos no embrião crítico:

$$V_{at} = \frac{M}{N_o \rho} = \frac{0,06335}{6,02x10^{23} x8,96x10^3} = 1,17x10^{-29} m^3$$

$$n^* = \frac{4\pi\left(r^*\right)^3}{3V_{at}} = \frac{4\pi}{3}\frac{(1,074x10^{-9})^3}{1,17x10^{29}} \approx 443 \text{ átomos}$$

O número de átomos no embrião com raio crítico também pode ser estimado determinando-se o número de células unitárias dentro do embrião (N_{cel}), razão entre o volume do embrião e o volume da célula unitária, e multiplicando esse valor por 4, pois cada célula CFC tem 4 átomos de Cu:

$$V_{cel} = \left(a_0\right)^3 = 4,72x10^{-29} m^3 \quad \Rightarrow \quad n^* = 4xN_{cel} = 4x\frac{V_{embrião}}{V_{cel}} = 4x\frac{4\pi\left(r^*\right)^3}{3V_{cel}} \approx 440 \text{ átomos}$$

b) Nucleação heterogênea

Na nucleação heterogênea, o embrião nucleia em interfaces ou superfícies existentes no material, que serão genericamente denominados de **agentes nucleantes ou substratos**. São exemplos de interfaces no caso da solidificação: as paredes do molde, partículas de impurezas e agentes nucleadores adicionados na forma de pó ao metal líquido.

O embrião (fase β) forma-se sobre a superfície do substrato e, para fins de análise, admite-se que apresente a forma aproximada de uma calota esférica de raio **r**, como mostrado na Fig.5.6. Considerando o processo de solidificação e o equilíbrio das forças associadas às energias de superfície, tem-se:

$$\gamma^{s\ell} = \gamma^{s\beta} + \gamma^{\beta\ell}\cos\theta \quad \Rightarrow \quad \gamma^{s\beta} - \gamma^{s\ell} = -\gamma^{\beta\ell}\cos\theta \tag{5.21}$$

onde $\gamma^{s\ell}$, $\gamma^{s\beta}$ e $\gamma^{\beta\ell}$ são as energias de superfície das interfaces substrato-líquido, substrato-embrião (fase β) e embrião-líquido, respectivamente, e θ é o ângulo de contato. Quando embrião se forma sobre o substrato, a superfície de separação substrato-embrião substitui uma área equivalente da superfície de separação entre o substrato-líquido. Como a energia associada à interface substrato-embrião é menor que aquela entre substrato-líquido ($\gamma^{s\beta} < \gamma^{s\ell}$), conforme pode ser observado na equação (5.21), pode-se concluir que há um abaixamento local de energia de superfície quando surge um embrião sobre o substrato, o que promove a nucleação.

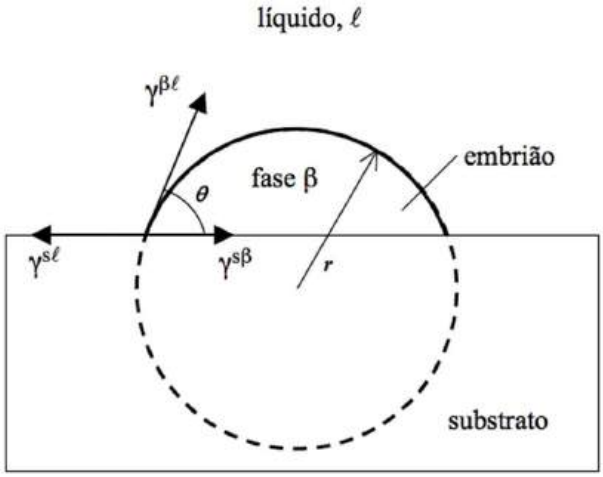


Fig.5.6- Nucleação de um embrião esférico de raio r em um substrato ou agente nucleante.

Na determinação da variação de energia livre de Gibbs do sistema material, devido à formação do embrião da nova fase por meio da nucleação heterogênea, deve-se considerar a energia de volume (associada ao super-resfriamento abaixo da temperatura de fusão) e todas as energias de superfícies associadas ao embrião. Com a formação do embrião surge a interface substrato-embrião substituindo a interface de igual área substrato-líquido.

A variação de energia livre de Gibbs associada à nucleação heterogênea é:

$$\Delta G_{het} = -V^{\beta}\left|\Delta G_V\right| + A^{\beta}\gamma^{\beta\ell} + A^{s\beta}(\gamma^{s\beta} - \gamma^{s\ell})$$

$$\Delta G_{het} = -V^{\beta}\left|\Delta G_V\right| + A^{\beta}\gamma^{\beta\ell} - A^{s\beta}\left(\gamma^{\beta\ell}\cos\theta\right) \tag{5.22}$$

onde $\Delta G_V = -|\Delta G_V|$ ($\Delta G_V < 0$), V^{β} é o volume da calota esférica de raio **r**, A^{β} é área superficial da calota esférica e $A^{s\beta}$ é a área circular da interface substrato-embrião, cujos valores em função de **r** e θ são:

$$V^{\beta} = \frac{1}{3}\pi r^3(2-3\cos\theta+\cos^3\theta) \qquad A^{\beta} = 2\pi r^2(1-\cos\theta) \qquad A^{s\beta} = \pi r^2 sen^2\theta \tag{5.23}$$

Substituindo os valores dessas grandezas geométricas na equação (5.22):

$$\Delta G_{het} = \left(\frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma^{\beta\ell}\right)\left(\frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{4}\right) \tag{5.24}$$

O raio crítico, $\mathbf{r}^*$, e a correspondente energia de formação do embrião com raio crítico, ΔG^*_{het}, é calculado determinando o valor do raio do embrião para o qual a energia ΔG_{het} é máxima ($d\Delta G_{het}/dr=0$):

$$r^* = \frac{2\gamma^{\beta\ell}}{|\Delta G_V|} \quad \text{e} \quad \Delta G^*_{het} = \frac{16\pi\left(\gamma^{\beta\ell}\right)^3}{3\left(|\Delta G_V|\right)^2}\left(\frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{4}\right) \tag{5.25}$$

Observa-se que o raio crítico do embrião tem o mesmo valor na nucleação homogênea e na nucleação heterogênea para um dado super-resfriamento e que os valores de ΔG^* para a nucleação heterogênea e homogênea estão relacionados pelo fator $f(\theta) = \left(2-3\cos\theta+\cos^3\theta\right)/4$. Das equações (5.11) e (5.25):

$$r^*_{hom} = r^*_{het} \quad \text{e} \quad \Delta G^*_{het} = \Delta G^*_{hom} f(\theta) = \Delta G^*_{hom}\left(\frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{4}\right) \tag{5.26}$$

Se o ângulo de contato é zero ($\theta=0$), $f(\theta)=0$ e nenhuma energia é requerida, ou seja, a nucleação heterogênea ocorrerá facilmente ($\Delta G^*_{het}=0$). Se $\theta=180^o$, $f(\theta)=1$ e tem-se uma nucleação homogênea. Na Fig.5.7 é mostrada a relação entre $\Delta G^*_{het}/\Delta G^*_{hom}$ em função do ângulo de contato θ.

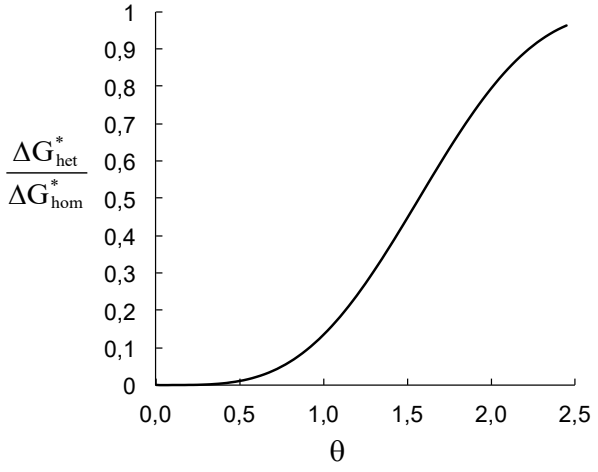


Fig.5.7- A razão entre a energia livre de Gibbs de formação do embrião na nucleação heterogênea e na nucleação homogênea em função do ângulo de contato θ.

Para um dado super-resfriamento, o raio crítico do embrião tem o mesmo valor na nucleação homogênea e heterogênea e verifica-se $\Delta G^*_{het} < \Delta G^*_{hom}$ para $0 \leq \theta \leq 180^o$ (Fig.5.8), o que significa que a nucleação no processo de solidificação ocorre preferencialmente de forma heterogênea, que exige menor energia de ativação (ΔG^*). Nos sólidos, a tendência à nucleação heterogênea é ainda mais forte, pois a nucleação ocorrerá nos contornos de grãos, contornos de fases, discordâncias e defeitos semelhantes.

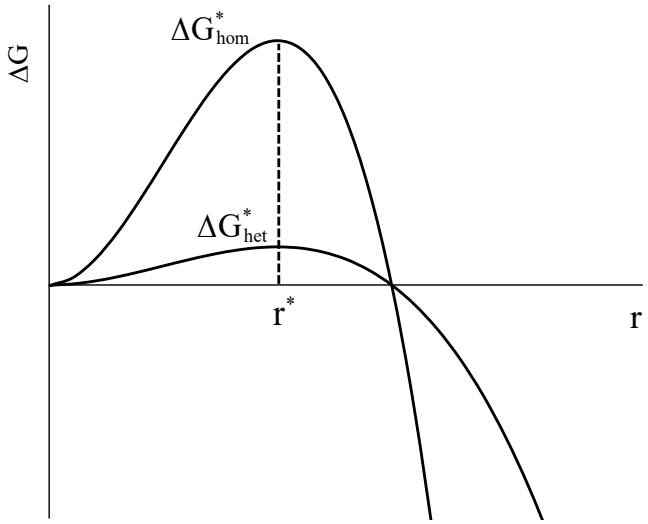


Fig.5.8- Energia livre de Gibbs para formação do embrião para nucleação homogênea e nucleação heterogênea com ângulo de contato de 60º.

Embora a nucleação durante a solidificação usualmente requer algum super-resfriamento, a **fusão** invariavelmente ocorre à temperatura de fusão de equilíbrio, mesmo a altas taxas de aquecimento. Isso se deve ao fato de que a soma das energias de superfície das interfaces sólido-líquido (α-ℓ) e líquido-vapor (ℓ-v) ser menor do que a energia de superfície sólido-vapor (α-v): $\gamma^{\alpha\ell} + \gamma^{\ell v} < \gamma^{\alpha v}$. Portanto, o ângulo de molhamento é θ=0 e nenhum superaquecimento é requerido para a nucleação do líquido.

c) Taxa de nucleação

Na cinética de transformações de fases, devem ser considerados dois fatores: a taxa de nucleação e a taxa ou velocidade de crescimento do núcleo da nova fase. Essas duas taxas combinadas fornecem a taxa global em que as transformações de fases ocorrem. Uma baixa taxa de nucleação implica em uma baixa que a taxa global de transformação, pois, se nenhum núcleo se forma, não há transformação.

A **taxa de nucleação** (I) no processo de transformação de fase líquido-sólido, em um

sistema unário (um componente ou uma substância pura), é determinada considerando que o evento da nucleação ocorre quando um átomo (ou uma molécula) é adicionado a um embrião com raio crítico r*, pois a adição de um átomo ou molécula ao embrião crítico torna-o um núcleo estável.

A taxa de nucleação (I) representa o número de embriões de raio crítico formados por unidade volume e de tempo. A taxa de nucleação é determinada a partir do conhecimento:

- ✓ da concentração de embriões de raio r^* (c_n): número de embriões de raio r^* por unidade de volume;
- ✓ da frequência com que os átomos vizinhos aos embriões de raio crítico podem atravessar a interface líquido-sólido para se agregarem aos mesmos (ν').

A taxa de nucleação é dada, aproximadamente, pelo produto entre a concentração de embriões de raio crítico e a frequência ν':

$$I = c_n \nu' \tag{5.27}$$

A concentração ou densidade de embriões com raio r^* pode ser determinada usando a distribuição de Boltzmann, que permite calcular o número de embriões com raio crítico por unidade de volume:

$$c_n = n_T \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \tag{5.28}$$

onde c_n é o número de embriões de raio crítico por unidade de volume, n_T é o número de átomos (ou moléculas) na fase líquida por unidade de volume, k_B=1,38x10^{-23}J/K é a constante de Boltzmann, ΔG^* é a energia livre de Gibbs necessária para a formação do embrião de raio crítico e T é a temperatura absoluta.

A frequência com que os átomos vizinhos aos embriões de raio crítico se agregam aos mesmos, saltando através da interface líquido/sólido, depende:

- ✓ da frequência de vibração dos átomos ($\nu \approx 10^{13} s^{-1}$);
- ✓ da energia de ativação que os átomos devem vencer para saltarem do líquido para o sólido através da interface (ΔG_m);
- ✓ do número de átomos vizinhos ao embrião com possibilidade de mover-se para ele (s^*).

A frequência com que os átomos vizinhos se agregam aos embriões de raio crítico (ν'), tornando-os núcleos estáveis, pode ser expressa pelos produtos dos fatores citados acima:

$$\nu' = \nu s^* \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) \tag{5.29}$$

Substituindo as equações (5.28 e 5.29) na equação (5.27), a taxa de nucleação é expressa por:

$$I = c_n \nu' = \nu s^* n_T \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right)\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) \tag{5.30}$$

Denominando o fator pré-exponencial de I_0, tem-se:

$$I_0 = \nu s^* n_T$$

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right)\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) \tag{5.31}$$

Para se avaliar a **taxa de nucleação homogênea**, a partir da equação (5.12):

$$\Delta G^* = \frac{16\pi(\gamma^{\beta\ell})^3 T_F^2}{3\left(\left|\Delta H_V\right|\Delta T\right)^2} \quad \text{e} \quad \Delta H_V = \frac{\Delta H_F}{V_M}$$

$$A = \frac{16\pi(\gamma^{\beta\ell})^3 T_F^2}{3\left(\left|\Delta H_F\right|\right)^2}\left(V_M\right)^2 \quad \Rightarrow \quad \Delta G^* = \frac{16\pi(\gamma^{\beta\ell})^3 T_F^2}{3\left(\left|\Delta H_F\right|\Delta T\right)^2}\left(V_M\right)^2 = \frac{A}{\left(T_F - T\right)^2} \tag{5.32}$$

onde V_M é o volume molar, ΔH_F é a entalpia de fusão (J/mol), γ^{β_ℓ} é a energia de superfície da interface sólido-líquido, T_F é a temperatura de fusão e A é uma constante. Substituindo a equação (5.32) na equação (5.31):

$$I_{hom} = I_0^{hom} \exp\left(-\frac{\Delta G^*_{hom}}{k_B T}\right)\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) = I_0^{hom} \exp\left[-\frac{A}{k_B T\left(\Delta T\right)^2}\right]\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right)$$

$$I_{hom} = I_0^{hom} \exp\left[-\frac{A/\left(\Delta T\right)^2 + \Delta G_m}{k_B T}\right] \tag{5.33}$$

O termo $\Delta G_m/k_B T$ representa o efeito da interface sobre o salto dos átomos na direção e sentido do núcleo. O valor de ΔG_m pode ser suposto independente da temperatura e afeta a **mobilidade dos átomos** (ou moléculas) por difusão. O termo $\Delta G_m/k_B T$ diminui com o aumento da temperatura, o que implica que $\exp(-\Delta G_m/k_B T)$ aumenta com o aumento da temperatura, ou seja, quando maior a temperatura maior a mobilidade dos átomos (ou moléculas).

O termo $A/(\Delta T^2 k_B T)$ representa a **força motriz para a nucleação**. Na temperatura de fusão $\Delta T=0$ e a taxa de nucleação é zero. Quando a temperatura diminui, esse termo diminui rapidamente, o que implica que $\exp[-A/(\Delta T^2 k_B T)]$ aumenta rapidamente.

Na Fig.5.9 é mostrada a taxa de nucleação homogênea como uma função da temperatura para o processo de solidificação da água. Os dados termodinâmicos da água usados são:

T_F=273K, ΔH_F=6,02x10^{3}J/mol, V_M=1,9x10^{-5}m^3/mol e $\gamma^{\beta\ell}$=0,033J/m^2 (Ref. 5.1), o que resulta em A=4,47x10^{-16}J/K^2, e $\Delta G_m \approx$1x10^{-20}J.

Observa-se na Fig.5.9 que a temperaturas próximas à temperatura de fusão, a taxa de nucleação é pequena, pois tem-se uma alta mobilidade dos átomos e uma baixa força motriz para a nucleação. Para temperaturas mais baixas, tem-se uma força motriz para a nucleação alta (grande super-resfriamento) e uma baixa mobilidade dos átomos, o que implica em uma taxa de nucleação pequena.

Observa-se também que existe um super-resfriamento crítico (mínimo) para que a taxa de nucleação seja mensurável. Para valores de super-resfriamento menores que o valor crítico não ocorre a nucleação homogênea.

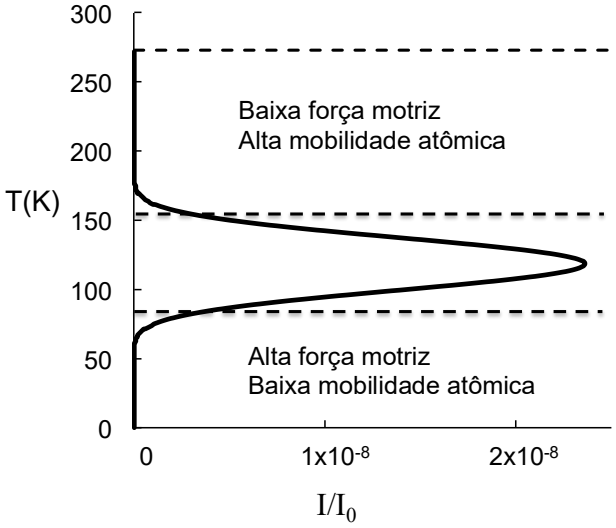


Fig.5.9- Taxa de nucleação homogênea da água em função da temperatura.

Exemplo 5.3

Estimar a barreira de energia (ΔG_m) para que o átomo ou a molécula salte do líquido para o sólido através da interface e se junte ao embrião. Essa é a energia de ativação para a difusão de átomos ou moléculas através da interface. O valor de ΔG_m será estimado para o sistema água-gelo (solidificação da água) usando a teoria da difusão, cujo coeficiente de difusão de átomos ou moléculas em um líquido é dado por:

$$D = \nu \lambda^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right)$$

onde D é o coeficiente de difusão, ν é frequência de vibração ($\nu \approx 10^{13}$Hz), λ é a distância de salto. Existe uma outra relação para coeficiente de difusão, equação de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\lambda\eta}$$

onde η é a viscosidade do líquido.

No sistema água-gelo: $\lambda \approx 0{,}3nm$ e $\eta(2^oC) = 1{,}7x10^{-3} Pa.s$. Para $T = 2^oC = 275K$, o valor da difusividade é: $D = 8x10^{-10} m^2/s$. O valor da energia de ativação:

$$8x10^{-10} = 1x10^{13}(0{,}3x10^{-9})^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{1{,}38x10^{-23} x275}\right) \Rightarrow \Delta G_m \approx 3x10^{-20} J$$

Para se avaliar a **taxa de nucleação heterogênea**, pode-se usar a equação (5.31), considerando o valor da energia livre de Gibbs para a formação do embrião de raio crítico ponderada pelo fator f(θ) e que no valor de I_0 deve-se substituir o n_T (número total de átomos na fase líquida) por n_S, número de átomos na fase líquida que faceia o substrato (agente nucleante); somente os átomos que estão em contato com o substrato podem formar um embrião na interface (superfície do substrato), sendo $n_S << n_T$.

A taxa de nucleação heterogênea é dada por:

$$I_{het} = I_0^{het} \exp\left(-\frac{\Delta G^*_{het}}{k_B T}\right)\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) = I_0^{het} \exp\left[-\frac{A_{het}}{k_B T(\Delta T)^2}\right]\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) \qquad (5.34)$$

onde o valor de A_{het} é dado por:

$$A_{het} = \frac{16\pi(\gamma^{\beta\ell})^3 T_F^2}{3(|\Delta H_F|)^2}(V_M)^2\left(\frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{4}\right) \qquad (5.35)$$

Existe uma **taxa de nucleação crítica (I_C)**, abaixo da qual probabilidade de nucleação é muito baixa, de modo que não se espera a ocorrência de nucleação significativa. O líquido ficará no estado super-resfriado e a solidificação não ocorrerá. Essa taxa de nucleação crítica está associada a um **super-resfriamento crítico (ΔT_C)**: se $\Delta T < \Delta T_C$ não ocorrerá a nucleação e nem a solidificação. Um valor típico para a taxa de nucleação crítica é $I_C \approx 10^{-6} m^{-3} s^{-1}$.

Para avaliar o valor do super-resfriamento crítico, será considerado o processo de nucleação homogênea e heterogênea no processo de solidificação da água. Os dados termodinâmicos da água são: $T_F = 273K$, $\Delta H_F = 6{,}02x10^3 J/mol$, $V_M = 1{,}9x10^{-5} m^3/mol$, $\gamma^{\beta\ell} = 0{,}033 J/m^2$ e $\Delta G_m \approx 1x10^{-20} J$ (Ref. 5.1).

O valor de I_0 é uma função do número de sítios de nucleação (número de átomos na fase líquida) e pode ser estimado multiplicando esse número pela frequência de vibração,

$\nu=10^{13}$Hz. Para a nucleação homogênea $n_T\approx10^{29}$átomos/m^3 ($n_T=N_o/V_M$) e $I_0^{hom}\approx10^{42}m^{-3}s^{-1}$. Para a nucleação heterogênea $I_0^{het}\approx10^{25}m^{-3}s^{-1}$.

Para a **nucleação homogênea no processo de solidificação da água**, a partir da equação (5.33) e considerando $I_{hom}=I_C=10^6m^{-3}s^{-1}$, tem-se:

$$I_{hom}=I_0^{hom}\exp\left[-\frac{A/(\Delta T)^2+\Delta G_m}{k_BT}\right]\quad\Rightarrow\quad 10^6=10^{42}\exp\left[-\frac{A/(\Delta T_C)^2+\Delta G_m}{k_B(T_F-\Delta T_C)}\right]$$

$$A=\frac{16\pi(\gamma^{\beta\ell})^3T_F^2}{3(|\Delta H_F|)^2}(V_M)^2=4{,}47x10^{-16}J/K^2$$

$$10^{-36}=\exp\left[-\frac{4{,}47x10^{-16}/(\Delta T_C)^2+10^{-20}}{1{,}38x10^{-23}(273-\Delta T_C)}\right]\Rightarrow -82{,}9=-\frac{3{,}24x10^7/(\Delta T_C)^2+724{,}6}{(273-\Delta T_C)}$$

$$(\Delta T_C)^3-264{,}3(\Delta T_C)^2+3{,}91x10^5=0 \qquad (5.36)$$

Resolvendo a equação (5.36) tem-se $\Delta T_C\approx42K=42ºC$ (abaixo da T_F), o que significa que só se observa a nucleação homogênea na solidificação da água se o super-resfriamento for ≥42ºC. Outros sistemas também mostram um super-resfriamento crítico alto para que ocorra a nucleação homogênea: Hg (77ºC), Pb (80ºC) e Cu (236ºC).

Para a **nucleação heterogênea no processo de solidificação da água**, a partir da equação (5.34), considerando $I_{het}=I_C=10^6m^{-3}s^{-1}$ e $\theta=30º$, tem-se:

$$I_{het}=I_0^{het}\exp\left[-\frac{A_{het}}{k_BT(\Delta T)^2}\right]\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_BT}\right)\quad\Rightarrow\quad 10^6=10^{25}\exp\left[-\frac{A_{het}/(\Delta T_C)^2+\Delta G_m}{k_B(T_F-\Delta T_C)}\right]$$

$$A_{het}=16\pi(\gamma^{\beta\ell})^3T_F^2\Big/\left[3(\Delta H_F)^2\right](V_M)^2(2-3\cos\theta+\cos^3\theta)\Big/4=5{,}74x10^{-18}J/K^2$$

$$10^{-19}=\exp\left[-\frac{5{,}74x10^{-18}/(\Delta T_C)^2+10^{-20}}{1{,}38x10^{-23}(273-\Delta T_C)}\right]\Rightarrow -43{,}75=-\frac{4{,}16x10^5/(\Delta T_C)^2+724{,}6}{(273-\Delta T_C)}$$

$$(\Delta T_C)^3-256{,}4(\Delta T_C)^2+9508{,}6=0 \qquad (5.37)$$

Resolvendo a equação (5.37) o valor de $\Delta T_C\approx6K=6ºC$, o que significa que a nucleação heterogênea na solidificação da água ocorre a um super-resfriamento muito menor que a nucleação homogênea. **Pode-se concluir que a nucleação heterogênea ocorre a super-resfriamentos muito menores do que os necessários para a nucleação homogênea**.

O efeito do super-resfriamento sobre os valores de ΔG_{hom}^* e ΔG_{het}^* é mostrado esquematicamente na Fig.5.10, bem como as correspondentes taxas de nucleação. Para um

super-resfriamento maior que o crítico, a taxa de nucleação aumenta rapidamente, devido ao aumento da força motriz para a nucleação. Se o sistema é submetido a um super-resfriamento maior que ΔT_C^{het}, a taxa de nucleação heterogênea torna-se muito alta, o que resulta em um número grande de núcleos críticos de raios pequenos. Uma alta taxa de nucleação resultará em cristais (grãos) menores na microestrutura final.

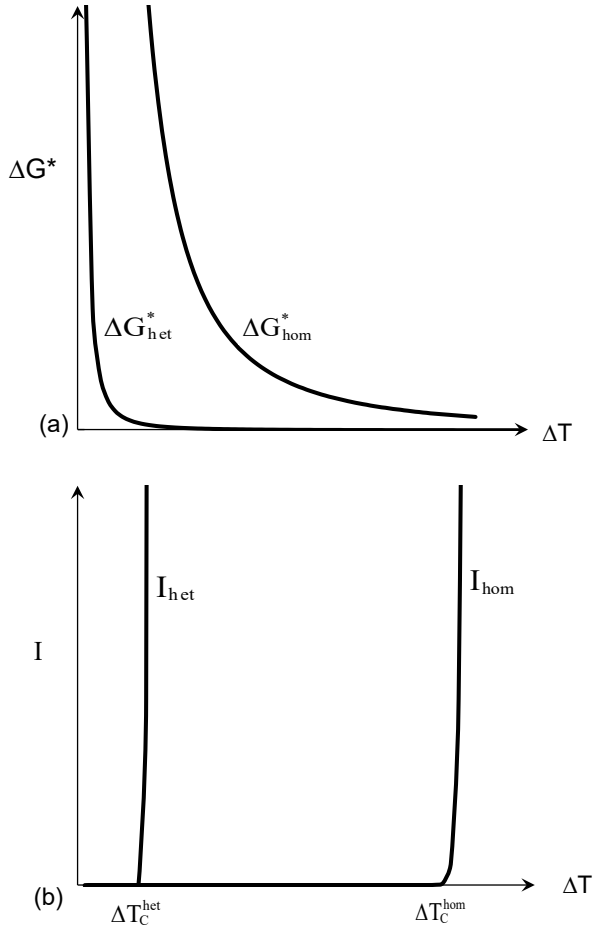


Fig.5.10- Para a água: a) variação de ΔG^* com o super-resfriamento (ΔT) para nucleação homogênea e heterogênea; b) efeito do super-resfriamento sobre as correspondentes taxas de nucleação. Os dados termodinâmicos da água são: T_F=273K, ΔH_F=6,02x10^{3}J/mol, V_M=1,9x10^{-5}m^3/mol, $\gamma^{\beta\ell}$=0,033J/m^2 e $\Delta G_m \approx$1x10^{-20}J.

Assim, pode-se concluir que a grande maioria das transformações de fases que se observa nucleia heterogeneamente. Nas transformações de fases no estado sólido, a tendência à nucleação heterogênea é ainda mais forte. A nucleação ocorrerá nos contornos de grãos, contornos de fase, discordâncias e defeitos semelhantes. A difusão nestes defeitos ocorrerá mais facilmente do que no volume cristal, o que reduz o valor de ΔG^*.

5.2.3 Nucleação na transformação de fase no estado sólido

Como ocorre no processo de nucleação nos líquidos, **a nucleação em sólidos é quase sempre heterogênea**. Na nucleação heterogênea em sólidos, as partículas de impurezas (inclusões) e os defeitos estruturais como discordâncias, contornos de grãos, interfaces interfásicas e superfícies livres (externas), são sítios potenciais de nucleação, devido à alta energia associada a esses defeitos.

A maioria das transformações de fases que ocorrem no estado sólido acontece por movimentos atômicos ativados termicamente. São exemplos de transformações de fases no estado sólido que ocorrem por nucleação e crescimento: precipitação, transformação eutetoide, transformação massiva e transformação alotrópica e polimórfica.

Na prática, **a nucleação homogênea raramente é observada em sólidos**, mas por simplicidade inicia-se considerando a descrição da nucleação homogênea em sólidos.

a) Nucleação homogênea em sólidos

A nucleação de uma nova fase β inicia-se pela formação aleatória de pequenos agregados de átomos na fase matriz α. Com o surgimento desses agregados, forma-se uma interface entre as duas fases, à qual está associada uma energia superficial. Além disso, a distorção dos planos da interface, decorrentes das diferenças de tamanho ou de forma entre as células unitárias das fases α e β, resulta em uma energia de deformação elástica por unidade de volume de β, ΔG_ε. Ambas, a **energia superficial e de deformação elástica são positivas** e agem como barreiras à nucleação homogênea.

Assim, na nucleação homogênea em sólidos, a variação de energia livre de Gibbs associada à formação do embrião tem as seguintes contribuições:

- ✓ para a temperatura $T<T_E$ (T_E é a temperatura de equilíbrio das fases α e β), o super-resfriamento ($\Delta T=T_E-T$) resulta na força motriz para o processo de formação da nova fase. A energia livre de Gibbs por unidade de volume da fase β é (equação 5.5):

$$\Delta G_V = G^\beta - G^\alpha < 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta G_V = -\left|\Delta G_V\right| \quad \text{e} \quad \Delta G_V = \Delta H_V \left(\frac{\Delta T}{T_E}\right) \tag{5.38}$$

- ✓ energia superficial associada à interface entre a nova fase e a fase matriz:

$$\sum_i A_i \gamma_i \tag{5.39}$$

onde A_i é área da interface embrião/matriz com energia de interface γ_i e $\sum$ denota a soma sobre todas as superfícies do embrião.

- ✓ energia de deformação elástica associada à formação da nova fase β na fase matriz α: - causada pelo desajuste dos reticulados, decorrente da diferença entre os parâmetros de rede das duas fases cristalinas; - associada à deformação volumétrica, decorrente da diferença de volume entre as fases. Sendo ΔG_ε a energia de deformação elástica por unidade de volume do embrião da fase β, a contribuição dessa energia à energia total do sistema é:

$$V^\beta \Delta G_\varepsilon \tag{5.40}$$

Logo, a energia associada à formação do **embrião com interface coerente** é:

$$\Delta G_{hom} = -V^\beta \left|\Delta G_v\right| + V^\beta \Delta G_\varepsilon + \sum_i A_i \gamma_i \tag{5.41}$$

Se o embrião tem forma esférica de raio **r**, a equação (5.41) torna-se:

$$\Delta G_{hom} = -\frac{4\pi r^3}{3}\left(\left|\Delta G_v\right| - \Delta G_\varepsilon\right) + 4\pi r^2 \gamma^{\alpha\beta} \tag{5.42}$$

Na Fig.5.11 é mostrado o valor de ΔG_{hom} em função do raio do embrião. O valor do raio crítico do embrião, a partir do qual ele torna-se um núcleo, é determinado por $d\Delta G_{hom}/dr=0$. O raio crítico e a energia livre de Gibbs para a formação do embrião com raio crítico na nucleação homogênea valem:

$$r^* = \frac{2\gamma^{\alpha\beta}}{\left(\left|\Delta G_V\right| - \Delta G_\varepsilon\right)} \quad \text{e} \quad \Delta G^*_{hom} = \frac{16\pi(\gamma^{\alpha\beta})^3}{3\left(\left|\Delta G_V\right| - \Delta G_\varepsilon\right)^2} \tag{5.43}$$

Observa-se na equação que a energia de deformação acarreta um aumento no raio crítico (r^*) do embrião, comparado com o raio crítico na nucleação homogênea na solidificação.

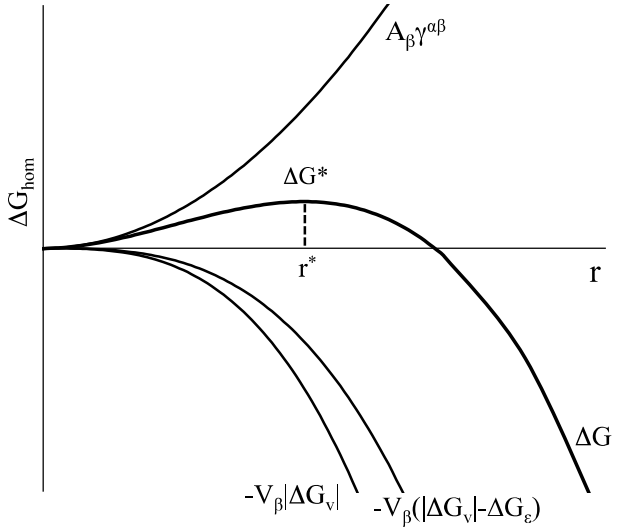


Fig.5.11- Variação da energia livre de Gibbs do sistema associada à formação do embrião em função do seu raio. Adaptada da Ref. 5.2

A soma da energia de deformação com a energia de superfície aumenta a barreira de energia para a formação dos embriões, exigindo raios críticos maiores para que a redução de energia associada ao volume do embrião possa suplantar essa barreira de energia, o que retarda a nucleação nas transformações de fases no estado sólido.

É importante frisar que os embriões sólidos, em geral, tendem a se contrair quando surgem com raio menor que o raio crítico e desaparecem.

Quando a interface entre o embrião e a matriz é uma **interface coerente** (Fig.3.35), existe um ajuste entre os planos e direções através da interface que separa as duas fases cristalinas. O desajuste que existe entre as duas estruturas é bem pequena e é acomodada por deformação elástica tanto da matriz quanto do embrião. Tem sido demonstrado que, no caso do embrião com interface coerente, a energia de deformação depende pouco da forma do embrião. Em outras palavras, a deformação associada com a formação do embrião esférico não é muito diferente daquela associada com o embrião na forma de disco (placas) ou agulha. Os embriões com interfaces coerentes normalmente têm uma forma aproximadamente esférica. O embrião com interface coerente tem maior energia de deformação elástica associada com sua formação e uma baixa energia de superfície ($\leq$200mJ/m^2) .

Como a energia de deformação associada ao embrião tende a crescer como o seu tamanho, ele pode eventualmente perder a coerência. Quanto isso acontece, a interface que separa o embrião da matriz se torna **interface incoerente** (Fig.3.38), que tem uma maior energia de superfície para ($\approx$500 a 1500mJ/m^2). Quando a interface é incoerente, reduz-se a energia de deformação elástica associada com embrião, mas não a anula. Assim, há uma tendência para que as mudanças que ocorrem nos dois termos de energia se compensem quando um embrião perde coerência. Com efeito, quando o termo de energia de deformação diminui, o termo de energia de superficial aumenta. No caso da interface incoerente, a energia de deformação é dependente da forma do embrião.

Deve-se mencionar que a interface entre a matriz e o embrião pode ser **semicoerente**, que é basicamente uma interface coerente contendo uma rede de discordâncias.

A **taxa de nucleação homogênea em sólidos** (número de núcleos/m^{3}s) é definida por uma equação análoga à taxa de nucleação homogênea em líquidos (equação 5.30).

$$I_{hom} = \nu s^* n_T \exp\left(-\frac{\Delta G^*_{hom}}{k_B T}\right)\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) = I_0^{hom} \exp\left(-\frac{\Delta G^*_{hom}}{k_B T}\right)\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) \qquad (5.44)$$

onde ν é a frequência de vibração atômica, s^* é o número de átomos vizinhos ao embrião de raio crítico como possibilidade de mover-se para ele, n_T é o número de átomos na fase matriz

por unidade de volume, ΔG^* é a energia livre de Gibbs de formação do embrião de raio crítico, dada pela equação (5.43), e ΔG_m é a energia de migração atômica (energia de ativação para a difusão).

b) Nucleação heterogênea em sólidos

A nucleação em sólidos é quase sempre heterogênea e ocorre na presença de partículas de impurezas (inclusões), contornos de grãos (junções superficiais de dois grãos), interfaces interfásicas, junções lineares de três grãos, junções de quatro grãos, discordâncias e subestruturas de discordâncias, lacunas, heterogeneidades de deformação (por exemplo: as bandas de deformação, bandas de cisalhamento e bandas de transição são sítios potenciais de nucleação no processo de recristalização) e superfícies externas.

Os sítios de nucleação listados acima aumentam a energia livre de Gibbs do material. A formação do embrião da nova fase resulta na destruição ou eliminação do defeito e na liberação de uma energia livre de Gibbs, ΔG_d, reduzindo barreira de ativação para a nucleação. Assim, na nucleação heterogênea em sólidos, a variação da energia livre de Gibbs associada à formação do embrião é dada por:

$$\Delta G_{het} = -V^{\beta}\left|\Delta G_v\right| + V^{\beta}\Delta G_{\varepsilon} + \sum_i A_i\gamma_i - \Delta G_d \tag{5.45}$$

onde A_i é área da interface embrião/matriz com energia de superfície γ_i, $\sum$ denota a soma sobre todas as superfícies do embrião, V^{β} é o volume do embrião e ΔG_{ε} é a energia de deformação elástica.

Supondo que a nucleação ocorra em um **contorno de grão** (interface de junção de dois grãos) e que a qualquer energia de deformação elástica possa ser ignorada, a forma do embrião (fase β) é aquela que minimiza a energia livre de Gibbs interfacial, ou seja, a forma do embrião é de duas calotas esféricas (duas capas esféricas) (Fig.5.12).

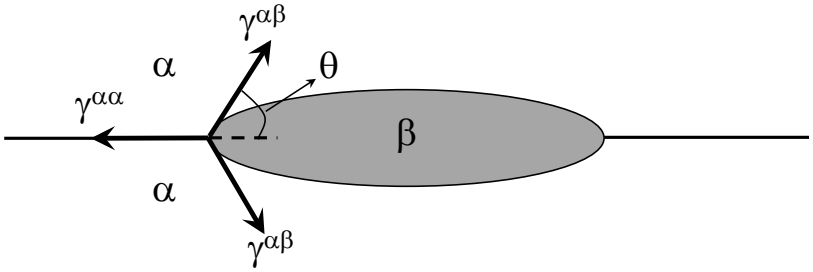


Fig.5.12- Nucleação em um contorno de grão. Adaptada da Ref. 5.2.

Supondo que $\gamma^{\alpha\beta}$ é isotrópico e igual em ambos os grãos (fase matriz α), tem-se:

$$\cos\theta = \frac{\gamma^{\alpha\alpha}}{2\gamma^{\alpha\beta}} \tag{5.46}$$

onde θ é a metade do ângulo diedro.

A equação (5.45) pode ser rescrita para o embrião com a forma de duas calotas esféricas de mesmo raio, **r**:

$$\Delta G_{het} = -V^{\beta}\left|\Delta G_v\right| + A^{\beta}\gamma^{\alpha\beta} - A^{\alpha}\gamma^{\alpha\alpha} \tag{5.47}$$

onde V^{β} é o volume do embrião, A^{β} é a área da interface α/β criada e A^{α} é a área do contorno de grão de energia $\gamma^{\alpha\alpha}$ eliminada com a formação do embrião. Usando as equações (5.23) e lembrando que o volume e área do embrião correspondem ao de duas calotas, tem-se:

$$V^{\beta} = 2x\frac{1}{3}\pi r^3(2-3\cos\theta+\cos^3\theta) \qquad A^{\beta} = 2x2\pi r^2(1-\cos\theta) \qquad A^{\alpha} = \pi r^2 sen^2\theta \tag{5.48}$$

Substituindo estes valores e a equação (5.46) na equação (5.47), tem-se:

$$\Delta G_{het} = -\frac{2}{3}\pi r^3(2-3\cos\theta+\cos^3\theta)\left|\Delta G_v\right| + 4\pi r^2(1-\cos\theta)\gamma^{\alpha\beta} - \left(\pi r^2 sen^2\theta\right)2\gamma^{\alpha\beta}\cos\theta$$

$$\Delta G_{het} = -\frac{4}{3}\pi r^3\left(\frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{2}\right)\left|\Delta G_v\right| + 4\pi r^2\left(\frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{2}\right)\gamma^{\alpha\beta}$$

$$\Delta G_{het} = \left[-\frac{4}{3}\pi r^3\left|\Delta G_v\right| + 4\pi r^2\gamma^{\alpha\beta}\right]2\left(\frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{4}\right)$$

$$\Delta G_{het} = \left[-\frac{4}{3}\pi r^3\left|\Delta G_v\right| + 4\pi r^2\gamma^{\alpha\beta}\right]2f(\theta) \tag{5.49}$$

onde $f(\theta) = \left(2-3\cos\theta+\cos^3\theta\right)/4$ é o fator de forma que depende apenas de θ. O valor do raio crítico do embrião é determinado por $d\Delta G_{het}/dr=0$ e energia livre de Gibbs para a formação desse embrião crítico é calculada usando a equação (5.49):

$$r^* = \frac{2\gamma^{\alpha\beta}}{\left|\Delta G_V\right|} \quad \text{e} \quad \Delta G^*_{het} = \frac{16\pi(\gamma^{\alpha\beta})^3}{3\left(\left|\Delta G_V\right|\right)^2}2f(\theta) \tag{5.50}$$

A habilidade do contorno de grão em reduzir ΔG^*_{het} depende do valor de cosθ, isto é, da razão: $\gamma^{\alpha\alpha}/2\gamma^{\alpha\beta}$. Supondo negligenciável a energia de deformação elástica na equação (5.43), pode-se correlacionar a energia livre de Gibbs de formação do embrião de raio crítico na nucleação homogênea e heterogênea:

$$\Delta G^*_{het} = \Delta G^*_{hom}2f(\theta) \tag{5.51}$$

Observa-se que a barreira de energia de ativação para a nucleação heterogênea é menor que a da nucleação homogênea pelo fator 2f(θ).

Outros defeitos planares, como as **interfaces inclusões/matriz**, podem comportar-se de forma similar aos contornos de grãos na redução de ΔG^*. No caso da nucleação na interface da inclusão (s) o embrião tem a forma de uma calota esférica (Fig.5.13a).

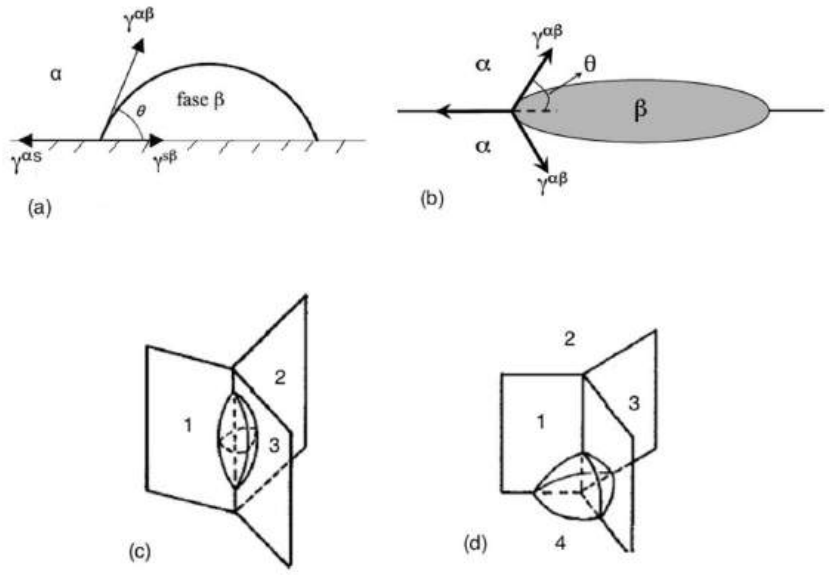


Fig.5.13- Embrião formado: a) na interface plana de uma inclusão; b) no contorno de grão; c) na junção linear de três grãos; d) na junção de quatro grãos. Adaptada da Ref. 5.3.

Para a **nucleação na junção linear de três grãos** ("*grain edges*"), onde três contornos planares encontram-se em uma linha a um ângulo de 120º e formam um embrião limitado por três superfícies esféricas (Fig.5.13c), tem-se uma maior redução na energia para a nucleação do embrião de raio crítico (ΔG^*) comparada com o valor de ΔG^* para a nucleação em contorno de grão. Para a **nucleação na junção de quatro grãos** ("*grain corners*") tem-se uma redução ainda maior no valor de ΔG^* (Fig.5.13d). Isso ocorre porque, na junção de três ou de quatro grãos, a área superficial eliminada com a nucleação do embrião de tamanho crítico é maior que no contorno de grão.

Na Fig.5.14 é mostrada as razões entre $\Delta G^*_{het} / \Delta G^*_{hom}$ em função de cosθ para a nucleação em contorno de grão (cg), na junção linear de três grãos (3g) e na junção de quatro grãos (4g), da qual se observa que:

$$\left(\frac{\Delta G^*_{het}}{\Delta G^*_{hom}}\right)_{4g} < \left(\frac{\Delta G^*_{het}}{\Delta G^*_{hom}}\right)_{3g} < \left(\frac{\Delta G^*_{het}}{\Delta G^*_{hom}}\right)_{cg} \quad \text{ou} \quad \left(\Delta G^*_{het}\right)_{4g} < \left(\Delta G^*_{het}\right)_{3g} < \left(\Delta G^*_{het}\right)_{cg} \qquad (5.52)$$

Com relação a **nucleação em discordâncias**, a distorção do reticulado na vizinhança da discordância reduz-se a contribuição ΔG_ε no valor de ΔG^*, em decorrência da redução da energia de deformação elástica do embrião.

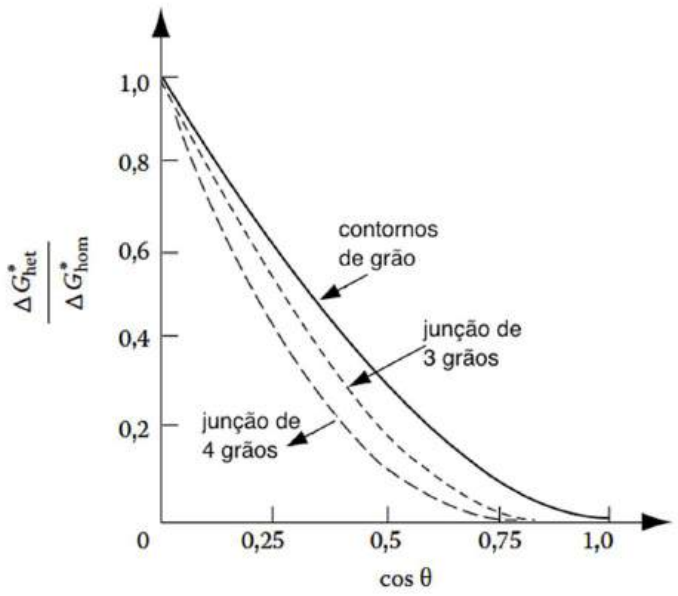


Fig.5.14- Razão $\Delta G^*_{het} / \Delta G^*_{hom}$ em função de cosθ para a nucleação em contorno de grão, na junção linear de três grãos e na junção de quatro grãos. Adaptada da Ref. 5.2.

c) Taxa de nucleação heterogênea em sólidos

A taxa de nucleação heterogênea em sólidos (número de núcleos/m^3s) é definida por uma equação análoga à taxa de nucleação homogênea em sólidos (equação 5.44):

$$I_{het} = \nu s^* n_S \exp\left(-\frac{\Delta G^*_{het}}{k_B T}\right)\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) = I_0^{het}\exp\left(-\frac{\Delta G^*_{het}}{k_B T}\right)\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) \qquad (5.53)$$

onde ν é a frequência de vibração atômica, s^* é o número de átomos vizinhos ao embrião de raio crítico como possibilidade de mover-se para ele, n_S é o número átomos nos sítios de nucleação por unidade de volume, ΔG^* é a energia livre de Gibbs de formação do embrião de raio crítico, dada pela equação (5.50) e ΔG_m é a energia de migração atômica (energia de ativação para a difusão).

Negligenciando a energia de deformação elástica, a razão entre as taxas de nucleação heterogênea e homogênea em sólidos é:

$$\frac{I_{het}}{I_{hom}} = \frac{n_S}{n_T}\exp\left(\frac{\Delta G^*_{hom} - \Delta G^*_{het}}{k_B T}\right) \qquad (5.54)$$

Como $\Delta G^*_{het} << \Delta G^*_{hom}$, a exponencial é sempre uma quantidade grande, o que favorece uma alta taxa de nucleação heterogênea, mesmo que o fator $n_S/n_T<<1$ (número de átomos nos sítios nucleação heterogênea relativo ao número total de átomos na matriz). Em geral, o tipo de sítio que dá uma mais alta taxa de nucleação dependerá da força motriz ΔG_V. Para forças motrizes muito pequenas, quando as barreiras de energia de ativação para a nucleação são altas (ΔG^*),

altas taxas de nucleação são produzidas pela nucleação na junção de quatro grãos. Quando a força motriz aumenta, a nucleação na junção linear de três grãos e em contornos de grãos dominarão a nucleação. Para forças motrizes muito altas poderá ocorrer a nucleação homogênea.

Exemplo 5.4

Considere os contornos de grãos como sítios de nucleação heterogênea para estimar a razão entre o número de átomos presentes nesses sítios e número total de átomos na matriz. Cada átomo no contorno de grão é um sítio potencial de nucleação e o número de sítios de nucleação pode ser estimado conhecendo a fração em volume de contorno de grão no material. O tamanho de grão é ***d*** *e a espessura do contorno de grão é* δ*. A fração em volume de contorno de grão (*f_{cg}*) pode ser estimada conhecendo a área superficial de contorno de grão por unidade de volume (*S_V*), que é aproximadamente o inverso do tamanho de grão:*

$$S_V = \frac{A_{cg}}{V} \approx \frac{1}{d}$$

Se o grão fosse esférico, $S_V = 6/d$*. A fração em volume do contorno de grão é aproximadamente o produto de* S_V *pela espessura do contorno de grão:*

$$f_{cg} \approx S_V \delta \quad \Rightarrow \quad f_{cg} \approx \frac{\delta}{d}$$

A fração em volume de contornos de grãos corresponde ao número de sítios de nucleação, ou seja, a fração em volume de contornos de grãos é o número de átomos nos sítios de nucleação em relação ao número total de átomos na matriz:

$$\frac{n_S}{n_T} \approx \frac{\delta}{d} \qquad (5.55)$$

Se o tamanho de grão é $d = 5\mu m$ *e a espessura do contorno de grão é* $\delta = 0{,}5nm$*, a razão vale:* $n_S/n_T = 10^{-4}$*. A partir da equação (5.54), a nucleação heterogênea domina sobre a nucleação homogênea em sólidos se:*

$$\Delta G^*_{hom} - \Delta G^*_{het} > k_B T \, ln\left(\frac{d}{\delta}\right) \qquad (5.56)$$

Quando menor o tamanho de grão, menor é a razão d/δ *e maior é a taxa de nucleação heterogênea.*

5.3 CINÉTICA DE CRESCIMENTO

O crescimento é um processo que segue a nucleação da nova fase β na matriz α e, durante

o crescimento, a energia livre de Gibbs do sistema é dissipada até que ela seja minimizada no equilíbrio termodinâmico. O crescimento da nova fase é acompanhado pela migração da interface α/β na matriz α, a qual envolve a transferência de átomos da fase α para a fase β. O processo de crescimento é caracterizado pelo movimento da interface associado a saltos atômicos aleatórios de uma fase para outra por difusão; o crescimento requer ativação térmica.

Dois casos de crescimento serão considerados:

- ✓ o 1º caso é crescimento da nova fase sem mudança de composição química, como ocorre nas transformações massivas, transformações polimórficas e alotrópicas, e no crescimento de grão. A difusividade na matriz é grande (alta mobilidade atômica na matriz) e a taxa ou velocidade de crescimento é controlada pela taxa com que os átomos atravessam a interface (mobilidade da interface). Tem-se o **crescimento controlado pela interface**.
- ✓ o 2º caso é o crescimento com mudança de composição química: a composição da nova fase é diferente da composição da fase matriz. Nesse caso pode-se ter: - o **crescimento controlado pela interface** (a taxa de difusão do soluto na matriz é muito maior do que a taxa com que os átomos atravessam a interface); - o **crescimento controlado por difusão** que requer difusão de longo alcance (a taxa de difusão na matriz é muito menor do que a taxa com que os átomos atravessam a interface); - o **crescimento por controle misto** (quando os átomos difundem na matriz e cruzam a interface a taxas similares).

Na Fig.5.15 ilustra-se o perfil de concentração do soluto (B) através da interface, considerando a precipitação da nova fase β de uma solução sólida supersaturada, com interface α/β plana separando as fases com diferentes composições. No crescimento controlado pela interface, a taxa de difusão de B na matriz é muito maior do que a taxa com que os átomos B cruzam a interface e são incorporados à nova fase, o que resulta em uma concentração de B na fase α próxima à interface aproximadamente constante com o tempo. No crescimento controlado pela difusão, devido à alta mobilidade dos átomos de B que saltam para a nova fase e à baixa mobilidade de B na fase matriz α, a incorporação de átomos de B à nova fase leva à diminuição do teor de B na fase matriz, em regiões próximas à interface, para valores inferiores ao teor inicial.

Frequentemente, o movimento do contorno controlado pela interface ocorre a uma velocidade constante (linear no tempo) e o controlado por difusão é parabólico no tempo.

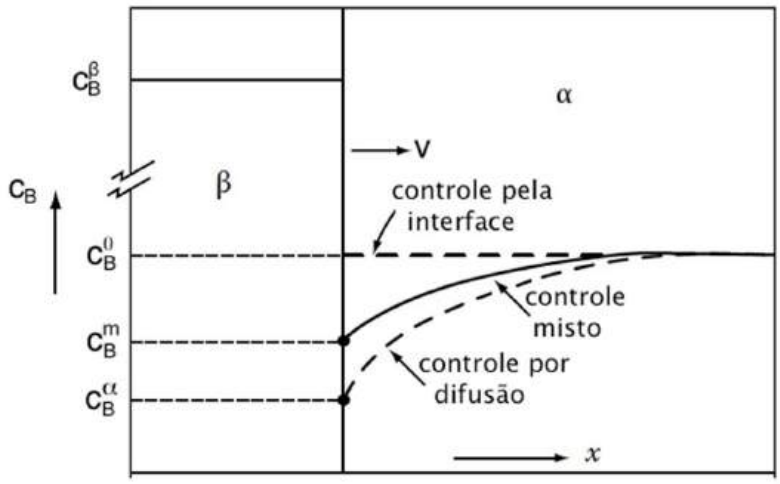


Fig.5.15- Perfil de concentração do soluto (B) considerando os casos limites de crescimento controlado por difusão e pela interface. Adaptada da Ref. 5.2.

5.3.1 Crescimento controlado pela interface

No caso em que as fases têm a mesma composição química, a velocidade de crescimento depende do quão rápido os átomos cruzam a interface e movem-se de uma fase para a outra, sendo o processo ativado termicamente. Supõe-se que a energia de deformação é negligenciável e que o crescimento ocorre continuamente.

Pode-se supor que a curva da energia livre de Gibbs do átomo, quando ele se move através da interface da fase matriz α para a nova fase β, tem a forma mostrada na Fig.5.16. O valor $\Delta G^{\alpha\beta}=G^{\beta}-G^{\alpha}<0$ é a força motriz para o crescimento, que está associada ao movimento de um átomo da fase α para a fase β e varia diretamente com o grau de super-resfriamento (ΔT). ΔG^a é a energia da ativação para o movimento do átomo através da interface α/β.

O fluxo de átomos que se movem da fase α para a fase β, $J_{\alpha\rightarrow\beta}$, é:

$$J_{\alpha\rightarrow\beta} = n_{sn}\nu \exp\left(-\frac{\Delta G^a}{k_B T}\right) \tag{5.57}$$

onde $J_{\alpha\rightarrow\beta}$ é o número de átomos/m^2s, n_{sn} é o número de átomos na vizinhança do núcleo (átomos na interface) por unidade área, ν é a frequência de vibração atômica (≈10^{13}Hz) e k_B=1,38x10^{-23}J/K. O fluxo de átomos que se movem da fase β para α, $J_{\beta\rightarrow\alpha}$, é:

$$J_{\beta\rightarrow\alpha} = n_{sn}\nu \exp\left(-\frac{\Delta G^a + \Delta G^{\alpha\beta}}{k_B T}\right) \tag{5.58}$$

O fluxo líquido de átomos da matriz α para a fase β é:

$$J = J_{\alpha\to\beta} - J_{\beta\to\alpha} = n_{sn}\nu \exp\left(-\frac{\Delta G^{a}}{k_B T}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{\Delta G^{\alpha\beta}}{k_B T}\right)\right] \tag{5.59}$$

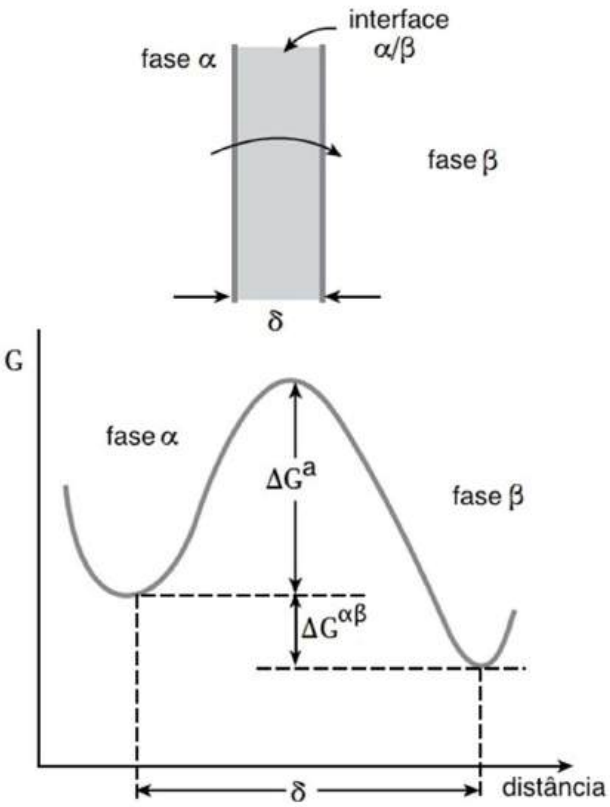


Fig.5.16- Variação da energia livre de Gibbs através da interface entre duas fases para o crescimento controlado pela interface. δ – espessura da interface. Adaptada da Ref. 5.4.

O fluxo líquido pode ser convertido em uma velocidade de crescimento linear ou velocidade da interface, considerando-se que a transferência líquida de n_{sn} átomos/m^2 através da interface faz com que ela avance de uma distância δ (a espessura da interface). Em outras palavras, quando os átomos atravessam a interface por salto, eles se deslocam, em média, de uma distância δ. A velocidade da interface ou velocidade de crescimento da nova fase (v_c) está relacionada com o fluxo de átomos através da interface:

$$v_c = J\,V_{at} \tag{5.60}$$

onde V_{at} é o volume do átomo.

A partir da equação (5.59), a velocidade de crescimento pode ser expressa por:

$$v_c = \delta\,\nu \exp\left(-\frac{\Delta G^{a}}{k_B T}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{\Delta G^{\alpha\beta}}{k_B T}\right)\right] \tag{5.61}$$

onde $\delta = V_{at} n_{sn}$.

Considerando um super-resfriamento pequeno (temperatura de transformação próxima à

temperatura de equilíbrio das fases α e β), $\Delta G^{\alpha\beta}$ é pequeno, ou seja, $\Delta G^{\alpha\beta} << k_B T$. O termo $\exp(-\Delta G^{\alpha\beta}/k_B T)$ pode ser suposto aproximadamente igual aos dois primeiros termos da expansão em série:

$$\exp\left(-\frac{\Delta G^{\alpha\beta}}{k_B T}\right) \approx 1 - \frac{\Delta G^{\alpha\beta}}{k_B T} \tag{5.62}$$

A velocidade de crescimento torna-se:

$$v_c = \delta \nu \left(\frac{\Delta G^{\alpha\beta}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^{a}}{k_B T}\right) \tag{5.63}$$

Como $\Delta G^{\alpha\beta}$ varia com ΔT, para um super-resfriamento pequeno a velocidade de crescimento é aproximadamente proporcional ao grau de super-resfriamento (proporcional a $\Delta G^{\alpha\beta}$). Quando $\Delta T \rightarrow 0$, a velocidade de crescimento tende a zero e ela aumenta com o aumento do super-resfriamento.

Se o super-resfriamento é grande, $\Delta G^{\alpha\beta}$ torna-se muito maior que $k_B T$ ($\Delta G^{\alpha\beta} >> k_B T$). O termo $\exp(-\Delta G^{\alpha\beta}/k_B T)$ torna-se muito pequeno e:

$$1 - \exp\left(-\frac{\Delta G^{\alpha\beta}}{k_B T}\right) \approx 1 \tag{5.64}$$

A velocidade de crescimento para grandes super-resfriamentos vale:

$$v_c = \delta \nu \exp\left(-\frac{\Delta G^{a}}{k_B T}\right) \tag{5.65}$$

A expressão (5.65) mostra que, quando a temperatura se torna muito pequena (grande super-resfriamento), a velocidade de crescimento aproxima-se de zero. Desde que a velocidade de crescimento também tende a zero próxima a temperatura de equilíbrio, a velocidade de crescimento deve ter um máximo a uma temperatura intermediária, o que tem sido verificado experimentalmente. Observa-se que a velocidade de crescimento é uma função aproximadamente linear de ΔT para valores pequenos de ΔT e decresce exponencialmente para grandes ΔT ou baixas temperaturas (Fig.5.17).

5.3.2 Crescimento controlado por difusão

No crescimento controlado por difusão, a transformação envolve a formação de uma nova fase com composição diferente da fase matriz. Um exemplo importante é a **precipitação a partir de uma solução sólida supersaturada**, em que o crescimento do precipitado requer o transporte de longo alcance de soluto e, frequentemente, a cinética de crescimento da partícula pode ser descrita resolvendo um problema de difusão. No caso do crescimento controlado por

difusão, os átomos de soluto (B) cruzam a interface α/β a uma taxa muito alta e a velocidade de crescimento depende da taxa de difusão dos átomos B na fase matriz α.

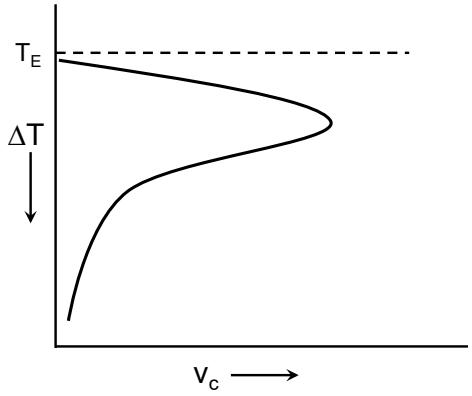


Fig.5.17- Representação esquemática do efeito do super-resfriamento sobre a velocidade de crescimento da nova fase.

Supondo que a interface é plana e que a energia de deformação pode ser negligenciável, as condições de equilíbrio local estabelecidas permitem obter as composições das fases em equilíbrio pelo diagrama de fases. Na Fig.5.18a é mostrado o diagrama de fases binário (componentes A e B) e na Fig.5.18b é mostrado perfil de concentração, onde c_B^{α} é a concentração (átomos/m^3) de soluto B na fase matriz α que faceia o precipitado, c_B^{β} é a concentração de B na fase β (precipitado) e $c_B^{\alpha 0}$ é a concentração de B na fase matriz α distante da interface (concentração de B na matriz antes de iniciar a precipitação).

Se o sistema com composição $c_B^{\alpha 0}$ é resfriado até a temperatura T_0, a fase β tem composição c_B^{β} e sua espessura cresce a uma velocidade ou taxa de crescimento, v_c.

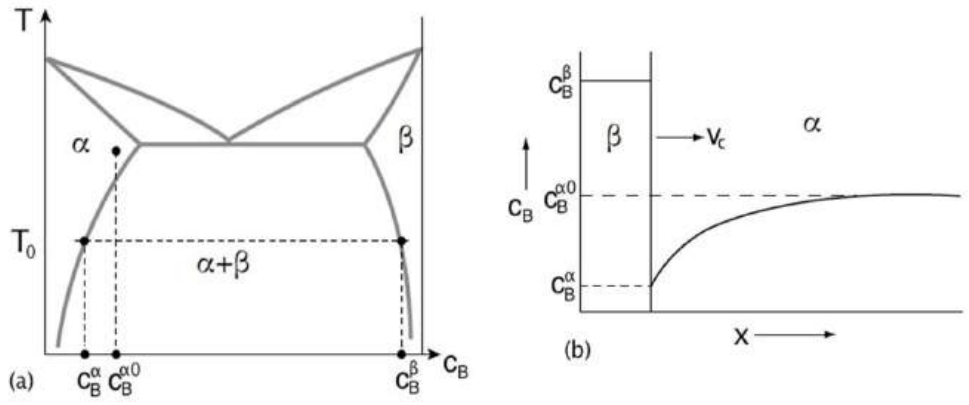


Fig.5.18- a) Diagrama de fases binário; b) perfil de concentração referente ao crescimento controlado por difusão do precipitado.

Em um intervalo de tempo **dt,** a interface move-se de **dx,** com uma velocidade v_c=dx/dt e

uma quantidade de átomos de soluto B é incorporada à fase β (n_β):

$$n_\beta = \left(c_B^\beta - c_B^\alpha\right) A\,dx \tag{5.66}$$

onde A é a área da interface. No mesmo intervalo de tempo **dt**, uma quantidade de átomos de B é removido da fase α (n_α):

$$n_\alpha = J_B A\,dt = -D\frac{dc}{dx} A\,dt \tag{5.67}$$

onde J_B é o fluxo difusional de B (átomos/m^2s) , D é o coeficiente de difusão em volume de B na fase α e dc/dx é o gradiente de concentração de B. Como, $n_\alpha = n_\beta$:

$$\left(c_B^\beta - c_B^\alpha\right)dx = -D\frac{dc}{dx}dt \quad \text{e} \quad v_c = \frac{dx}{dt} = -\frac{D\dfrac{dc}{dx}}{\left(c_B^\beta - c_B^\alpha\right)} \tag{5.68}$$

Supondo que o perfil de concentração de B na fase α é linear e que L é a distância de difusão (Fig.5.19), o gradiente de concentração de B é:

$$dc/dx = -\left(c_B^{\alpha 0} - c_B^\alpha\right)/L \tag{5.69}$$

As áreas hachuradas na Fig.5.19 são iguais, onde a área quadrada à esquerda da interface representa os átomos de B que se incorporam à fase β, enquanto a área triangular à direita da interface corresponde aos átomos de B que deixaram a matriz α para entrar na fase β:

$$\left(c_B^\beta - c_B^{\alpha 0}\right)x = \frac{L}{2}\left(c_B^{\alpha 0} - c_B^\alpha\right) = \frac{L}{2}\Delta c_B \Rightarrow L = 2\frac{\left(c_B^\beta - c_B^{\alpha 0}\right)x}{\left(c_B^{\alpha 0} - c_B^\alpha\right)} \tag{5.70}$$

onde Δc_B é o gradiente de concentração na fase α. Substituindo as equações (5.69) e (5.70) na equação (5.68):

$$v_c = \frac{dx}{dt} = \frac{D\left(c_B^{\alpha 0} - c_B^\alpha\right)^2}{2\left(c_B^\beta - c_B^\alpha\right)\left(c_B^\beta - c_B^{\alpha 0}\right)}\frac{1}{x} \tag{5.71}$$

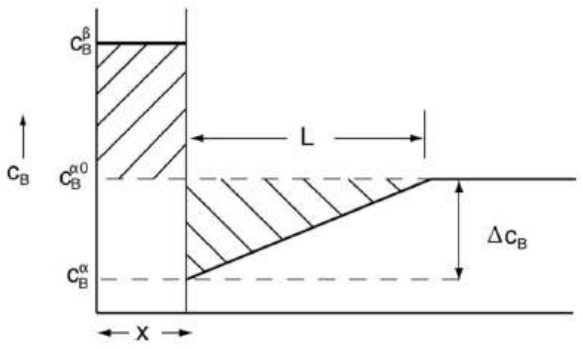


Fig.5.19- Perfil de concentração simplificado.

Integrando a equação (5.71), lembrando que x(t=0s)=0:

$$x = \frac{\left(c_B^{\alpha 0} - c_B^{\alpha}\right)}{\sqrt{\left(c_B^{\beta} - c_B^{\alpha}\right)\left(c_B^{\beta} - c_B^{\alpha 0}\right)}}\sqrt{Dt} \tag{5.72}$$

O espessamento da fase β (unidimensional) cresce parabolicamente com o tempo, característico de todo crescimento controlado por difusão. A velocidade de crescimento diminui quando o tempo aumenta, ou seja, quando a espessura da fase β aumenta.

$$v_c = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2}\frac{\left(c_B^{\alpha 0} - c_B^{\alpha}\right)}{\sqrt{\left(c_B^{\beta} - c_B^{\alpha}\right)\left(c_B^{\beta} - c_B^{\alpha 0}\right)}}\sqrt{\frac{D}{t}} \tag{5.73}$$

$$\text{ou} \quad v_c = \frac{D\left(c_B^{\alpha 0} - c_B^{\alpha}\right)^2}{2\left(c_B^{\beta} - c_B^{\alpha}\right)\left(c_B^{\beta} - c_B^{\alpha 0}\right)}\frac{1}{x} \tag{5.71}$$

A velocidade de crescimento depende de dois fatores:

- ✓ o termo cinético, igual a $\sqrt{D/t}$, que é característico do crescimento controlado por difusão;
- ✓ o termo termodinâmico, o gradiente de concentração antes da precipitação: $\Delta c_B = c_B^{\alpha 0} - c_B^{\alpha}$, que pode ser considerada a força motriz para o crescimento; para um dado tempo, a velocidade de crescimento é proporcional a Δc_B: $v_c \propto \Delta c_B$.

Na Fig.5.20 é mostrado o efeito da composição do sistema e da temperatura sobre a velocidade de crescimento. As velocidades de crescimento são mais baixas para pequenos super-resfriamentos, devido à pequena supersaturação Δc_B. Para grandes super-resfriamentos, a difusividade é baixa e as velocidades de crescimento são também baixas. A velocidade de crescimento deve ser máxima a uma temperatura intermediária.

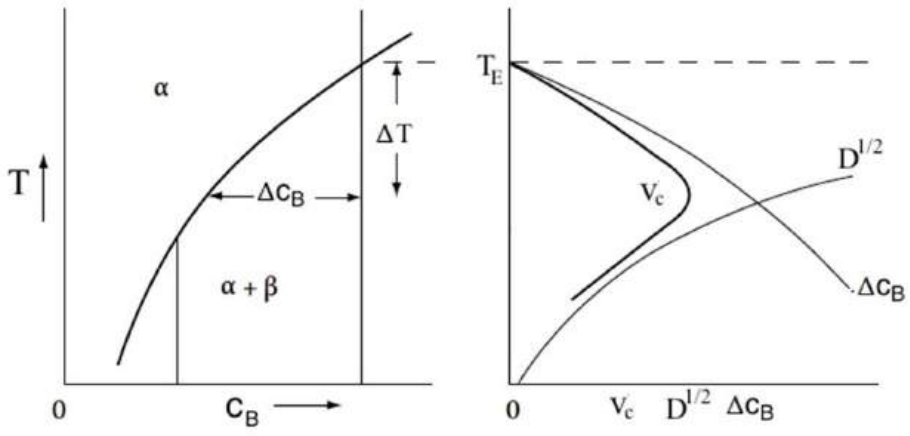


Fig.5.20- Efeito da temperatura sobre a velocidade de crescimento. Adaptada da Ref. 5.2.

5.4 CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÕES DE FASES

Para muitas transformações no estado sólido, incluindo a cristalização, a taxa de transformação é suficientemente lenta, o que permite que ela possa ser seguida no tempo. O progresso dessas transformações pode ser descrito pela equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK).

Depois que o núcleo se forma, ele pode reduzir sua energia livre total por um crescimento contínuo. O processo envolve a nucleação da nova fase seguida pelo seu crescimento, que prossegue até que toda a amostra tenha se transformado. O volume transformado pode se medido usando um calorímetro (medição do calor latente liberado) ou análise térmica diferencial ou pela mudança de volume usando um dilatômetro ou usando a análise quantitativa da microestrutura.

A nucleação não ocorre em regiões que já estão transformadas e o crescimento da nova fase cessará quando dois contornos se encontrarem, completando a transformação naquele ponto particular.

A taxa com que as transformações de fases ocorrem depende da taxa de nucleação e da taxa de crescimento dos núcleos. Se a taxa de nucleação é alta e a taxa de crescimento é baixa, muitos cristais se formarão antes de se tocarem mutuamente, quando o processo se completa. Nesse caso, o tamanho de grão final é pequeno. Por outro lado, se a taxa de nucleação é pequena em relação a velocidade de crescimento, o grão final será grande.

O modelo clássico de JMAK descreve a cinética de **transformação isotérmica** da fase matriz α para a fase produto β por meio de nucleação e crescimento. À medida que os grãos da nova fase crescem, suas interfaces acabam se encontrando. Esse fenômeno, conhecido como "*impingement"*, consiste na interrupção do crescimento de um grão na direção em que ele encontra outro grão da mesma fase, em razão da impossibilidade de duas regiões transformadas ocuparem simultaneamente o mesmo volume.

O modelo de JMAK é baseado em suposições: existe um volume V disponível para a transformação, distribuição completamente aleatória dos sítios de nucleação, crescimento da nova fase sem preferência de direção, taxa de nucleação constante, taxa de crescimento constante e núcleos esféricos.

Considerando um crescimento linear e isotrópico, um núcleo formado no tempo τ terá um volume no tempo t, $t>\tau$, igual a:

$$V_{n\tau} = \frac{4\pi\left(r_{\tau}\right)^{3}}{3} \tag{5.74}$$

onde $V_{n\tau}$ é o volume do núcleo, r_τ é o raio do núcleo esférico no tempo τ e:

- $r_\tau = v_c(t-\tau)$ para o crescimento a uma taxa constante (crescimento controlado pela interface) – v_c é velocidade de crescimento;
- $r_\tau = B(t-\tau)^{1/2}$ para o crescimento parabólico (crescimento controlado por difusão) - B é uma constante.

Decorrido um intervalo de tempo $d\tau$, o número de núcleos da fase β formado no tempo **t** (dN_β) é:

$$dN_\beta = I\,V\,d\tau \tag{5.75}$$

onde I é a taxa de nucleação (número de núcleos/m^3s) e V é o volume do material. O volume da nova fase, dV_β:

$$dV_\beta = dN_\beta V_{n\tau} = \frac{4\pi\left(r_\tau\right)^3}{3} I\,V\,d\tau \tag{5.76}$$

O volume da nova fase é determinado pela integração da equação (5.76):

$$V_\beta = \frac{4\pi V}{3}\int_0^t \left(r_\tau\right)^3 I\,d\tau \tag{5.77}$$

A fração volumétrica da nova fase β (f_β) é a razão entre o volume β e o volume do material:

$$f_\beta = \frac{V_\beta}{V} = \frac{4\pi}{3}\int_0^t I\left(r_\tau\right)^3 d\tau \tag{5.78}$$

Esta equação resulta em uma fração volumétrica da nova fase infinita com o tempo, ou seja, o núcleo cresce indefinidamente. O modelo proposto supõe que os núcleos crescem sem que ocorra o fenômeno do contato mútuo das superfícies de dois núcleos vizinhos. Pode-se ter uma situação em que um novo núcleo da fase β se forme em uma região já transformada ou que um núcleo cresce para dentro de seu vizinho (Fig.5.21), o que é fisicamente impossível.

A estimativa da fração volumétrica da nova fase requer que o crescimento de um grão seja interrompido quando ele entra em contato com outro grão da nova fase, em decorrência do fenômeno de "*impingement*". O volume que o grão teria se seu crescimento não fosse interrompido pelo contato com outro grão é chamado de **volume estendido**. O volume estendido da nova fase considera que os núcleos crescem tanto na região não transformada quanto na transformada, como se novos núcleos pudessem se sobrepor àqueles já formados.

O volume estendido da fase β (V_β^e) compreende dois volumes: - o volume real V_β (volume dos núcleos formados na fase α não transformada); - o volume fictício V_β^f (volume

dos núcleos formados na região já transformada, ou seja, dentro da fase β). Da equação (5.76), decorrido um tempo dτ, o volume de β aumenta de dV_β e o volume estendido de dV_β^e:

$$dV_\beta^e = dV_\beta + dV_\beta^f = \frac{4\pi\left(r_\tau\right)^3}{3} I\, V_\alpha\, d\tau + \frac{4\pi\left(r_\tau\right)^3}{3} I\, V_\beta\, d\tau$$

$$dV_\beta^e = \frac{4\pi\left(r_\tau\right)^3}{3} I\, V\, d\tau \qquad (5.79)$$

onde $V = V_\alpha + V_\beta$. A fração volumétrica não transformada no tempo **t** é: $1-f_\beta = 1-V_\beta/V$, e essa fração contribui para o volume real da fase β. Assim, a fração $(1-V_\beta/V)$ do volume estendido é a parte real desse volume e corresponde ao volume da fase β, dV_β:

$$dV_\beta = \left(1-\frac{V_\beta}{V}\right) dV_\beta^e = \left(1-f_\beta\right) dV_\beta^e \qquad (5.80)$$

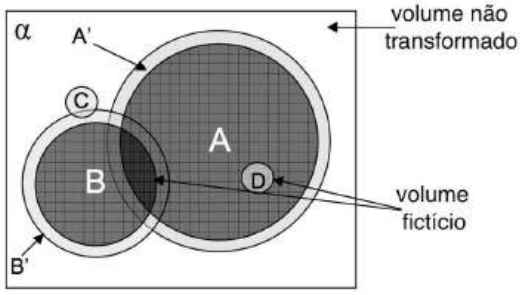


Fig.5.21- Figura esquemática, onde A e B representam regiões da nova fase β crescendo na matriz α. As camadas A' e B' representam o crescimento hipotético de A e B durante um intervalo de tempo dτ, ignorando o contato mútuo entre as superfícies dos núcleos. Os núcleos C e D representam novos núcleos que aparecem no intervalo de tempo dτ.

A partir da equação (5.79):

$$V_\beta^e = \frac{4\pi V}{3} \int_0^t I\left(r_\tau\right)^3 d\tau \qquad (5.81)$$

A fração volumétrica da fase β está relacionada com o volume estendido:

$$df_\beta = \frac{dV_\beta}{V} \quad \Rightarrow \quad df_\beta = \left(1-f_\beta\right)\frac{dV_\beta^e}{V} \quad \Rightarrow \quad f_\beta = 1-\exp\left(-\frac{V_\beta^e}{V}\right) \qquad (5.82)$$

Será analisado alguns casos específicos, supondo que as taxas de nucleação e crescimento são constantes, bem como o caso extremo em que ocorre uma saturação dos sítios de nucleação no instante t=0s.

Caso 1

As taxas de nucleação e crescimento são constantes durante toda a transformação. O raio

do núcleo esférico é: $r_\tau=v_c(t-\tau)$. Substituindo esse valor na equação (5.81), o volume estendido vale:

$$V_\beta^e = \frac{4\pi V}{3} I \int_0^t \left(v_c\right)^3 \left(t-\tau\right)^3 d\tau = \frac{\pi V}{3} I \left(v_c\right)^3 t^4 \tag{5.83}$$

A fração volumétrica da fase β é dada pela equação (5.82):

$$f_\beta = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{3} I \left(v_c\right)^3 t^4\right] \tag{5.84}$$

Esta expressão pode ser rescrita como:

$$k = \frac{\pi}{3} I \left(v_c\right)^3 \quad \Rightarrow \quad f_\beta = 1 - \exp\left[-k\, t^4\right] \tag{5.85}$$

Caso 2

A taxa de nucleação é constante e a taxa de crescimento é parabólica com o tempo durante toda a transformação. O raio do núcleo esférico é: $r_\tau=B(t-\tau)^{1/2}$. Substituindo esse valor na equação (5.81), o volume estendido vale:

$$V_\beta^e = \frac{4\pi V}{3} I \int_0^t B^3 \left(t-\tau\right)^{3/2} d\tau = \frac{8\pi V}{15} I B^3 t^{5/2} \tag{5.86}$$

A fração volumétrica da fase β é dada pela equação (5.82):

$$f_\beta = 1 - \exp\left[-\frac{8\pi}{15} I B^3 t^{5/2}\right] \tag{5.87}$$

Esta expressão pode ser rescrita como:

$$k = \frac{8\pi}{15} I B^3 \quad \Rightarrow \quad f_\beta = 1 - \exp\left[-k\, t^{5/2}\right] \tag{5.88}$$

Caso 3

Seja o caso extremo em que ocorre a saturação dos sítios de nucleação no instante τ=0s, onde N_0 o número de núcleos formados por unidade de volume; não existe nucleação posterior. A taxa de crescimento é constante durante toda a transformação. No cálculo do volume estendido, deve-se considerar que não existe nucleação para t>0. O volume estendido será dado pelo produto do número de núcleos (N_0V) e o volume do núcleo em um tempo **t**:

$$V_\beta^e = \frac{4\pi\left(r_0\right)^3}{3} N_0 V = \frac{4\pi\left(v_c\right)^3 t^3}{3} N_0 V \tag{5.89}$$

A fração volumétrica da fase β é dada pela equação (5.82):

$$f_\beta = 1 - \exp\left[-\frac{4\pi N_0 \left(v_c\right)^3}{3} t^3\right] \tag{5.90}$$

Esta expressão pode ser rescrita como:

$$k = \frac{4\pi N_0 \left(v_c\right)^3}{3} \quad \Rightarrow \quad f_\beta = 1 - \exp\left[-k\, t^3\right] \tag{5.91}$$

Caso 4

Seja o caso extremo em que ocorre a saturação dos sítios de nucleação no instante τ=0s, onde N_0 é o número de núcleos formados por unidade de volume. Supondo uma taxa de crescimento parabólica com o tempo, o volume estendido no tempo **t** é:

$$V_\beta^e = \frac{4\pi\left(r_0\right)^3}{3} N_0 V = \frac{4\pi B^3 t^{3/2}}{3} N_0 V \tag{5.92}$$

A fração volumétrica da fase β é dada pela equação (5.82):

$$f_\beta = 1 - \exp\left[-\frac{4\pi N_0 B^3}{3} t^{3/2}\right] \tag{5.93}$$

Esta expressão pode ser rescrita como:

$$k = \frac{4\pi N_0 B^3}{3} \quad \Rightarrow \quad f_\beta = 1 - \exp\left[-k\, t^{3/2}\right] \tag{5.94}$$

As equações (5.85, 5.88, 5.91 e 5.94) podem ser generalizadas como:

$$f_\beta = 1 - \exp\left[-k\, t^n\right] \tag{5.95}$$

onde f_β é fração volumétrica da nova fase em função do tempo, **k** é um parâmetro que depende das taxas de nucleação e crescimento, e **n** é denominado de expoente de Avrami, cujo valor depende do tipo de transformação de fase. Na Tabela 5.1 são listados valores de **n** para vários casos de crescimento controlado pela interface e controlado por difusão.

Tabela 5.1- Valores de **n** para diferentes casos de crescimento. Ref. 5.4

Crescimento controlado pela interface	n
Taxa de nucleação constante	4
Taxa de nucleação crescente	>4
Taxa de nucleação decrescente	3-4
Saturação dos sítios de nucleação	3
Nucleação da linha de junção de 3 grãos	2
Nucleação em contornos de grãos	1

Crescimento controlado por difusão	n
Taxa de nucleação constante	2,5
Taxa de nucleação crescente	>2,5
Taxa de nucleação decrescente	1,5-2,5
Saturação dos sítios de nucleação	1,5
Nucleação de placas e agulhas	1
Nucleação em discordâncias (estágios iniciais)	0,75

Na Fig.5.22 é mostrada a curva da fração volumétrica da fase β em função do tempo, que possui a forma sigmoidal em uma transformação isotérmica, e a curva da taxa de formação da fase β, de acordo com a equação (5.95).

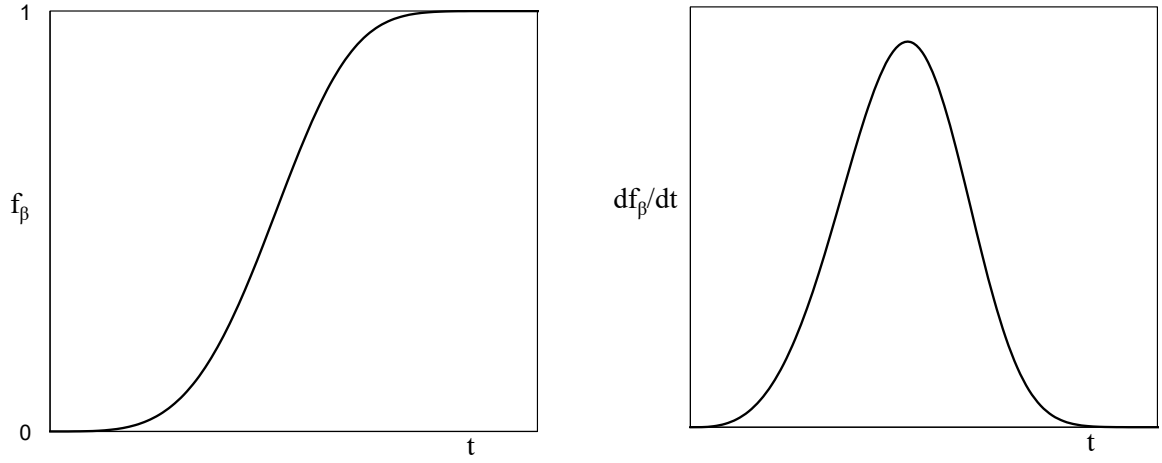


Fig.5.22- Cinética de transformação de fase: modelo de JMAK.

Observa-se que, se a temperatura de um sistema é mantida abaixo da temperatura de equilíbrio das fases, mantendo as condições externas constantes, a nova fase começa a surgir inicialmente com uma taxa de transformação baixa. Isso é devido ao processo de incubação, em que pequenas partículas com a estrutura da nova fase começam a aparecer na fase matriz, cujo processo é ilustrado na parte inicial da curva da Fig.5.22. Logo após, o número máximo de núcleos é atingido e esses começam a crescer, o que faz com que a taxa de transformação aumente significativamente. No final do processo de transformação, a taxa de transformação diminui, como se pode ver na parte final da curva da Fig.5.22, porque ocorre uma saturação, ou seja, os núcleos cresceram ou foram absorvidos por outros núcleos em crescimento, fazendo com que haja pouco espaço e matéria da fase matriz para que o processo de transformação continue.

Os valores de **k** e **n** são determinados ajustando-se a equação (5.95) aos dados experimentais, plotando ln[-ln(1-f_β)] em função do ln(t) (Fig.5.23). Da equação (5.95):

$$\ln\left[-\ln\left(1-f_\beta\right)\right]=\ln k+n\ln t \tag{5.96}$$

Conhecendo-se valores de **k** para diferentes temperaturas e considerando que as transformações de fases são ativadas termicamente, a energia de ativação para a transformação (Q) pode ser avaliada pela equação de Arrhenius:

$$k=k_0\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{5.97}$$

onde k_0 é uma constante.

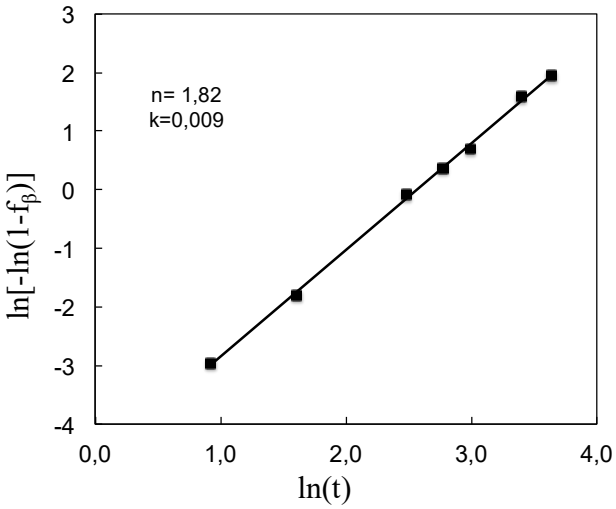


Fig.5.23- Determinação de **k** e **n** de dados experimentais.

A cinética de transformação no estado sólido tende a ser mais lenta que as transformações líquido-sólido, porque:

- ✓ as energias de superfície sólido-sólido tendem a ser maiores que as energias de superfície líquido-sólido, o que resulta em um aumento em ΔG^*;
- ✓ as transformações no estado sólido tendem a ter valores menores de força motriz que as transformações líquido-sólido, o que leva a um maior valor de ΔG^*;
- ✓ as variações de volume associadas às transformações no estado sólido produzem uma grande energia de deformação elástica, que aumenta ΔG^*;
- ✓ a difusividade no estado sólido é muito menor do que na fase líquida, reduzindo as taxas de nucleação e crescimento.

Na prática as transformações de fase não seguem estritamente as situações de contorno consideradas no modelo de JMAK e, portanto, a equação apresenta limitações se: - a taxa de nucleação não é constante com o tempo; - a taxa de crescimento variar de núcleo para núcleo e com o tempo; - os núcleos formados não estão distribuídos aleatoriamente; - os núcleos formados não são esféricos.

5.5 DIAGRAMAS TTT (Transformação-Tempo-Temperatura)

A cinética de transformação de fase é frequentemente sumarizada em diagramas TTT (Transformação-Tempo-Temperatura). A Fig.5.24 ilustra a construção de um diagrama TTT usando os dados da cinética de transformação e mostra o tempo requerido para encontrar uma certa fração volumétrica da nova fase β como uma função da temperatura da transformação.

Os contornos de transformações nos diagramas TTT são também conhecidas como curvas "C". A forma da curva decorre do fato de que as taxas de nucleação e de crescimento atingem seus máximos em temperaturas intermediárias, o que faz com que a taxa global de transformação também apresente um pico nessa faixa de temperatura (Fig.5.9 e Fig.5.20). A temperaturas próximas de T_E (temperatura de equilíbrio da fase matriz α e da nova fase β), a força motriz para transformação é muito pequena e as ambas as taxas de nucleação e crescimento são baixas, o que implica em um longo tempo para que a transformação ocorra. Quando o super-resfriamento é muito grande, as taxas difusionais são muito pequenas, o que limita a transformação (um tempo longo é requerido para a transformação). A máxima taxa de transformação é, portanto, obtida a temperaturas intermediárias.

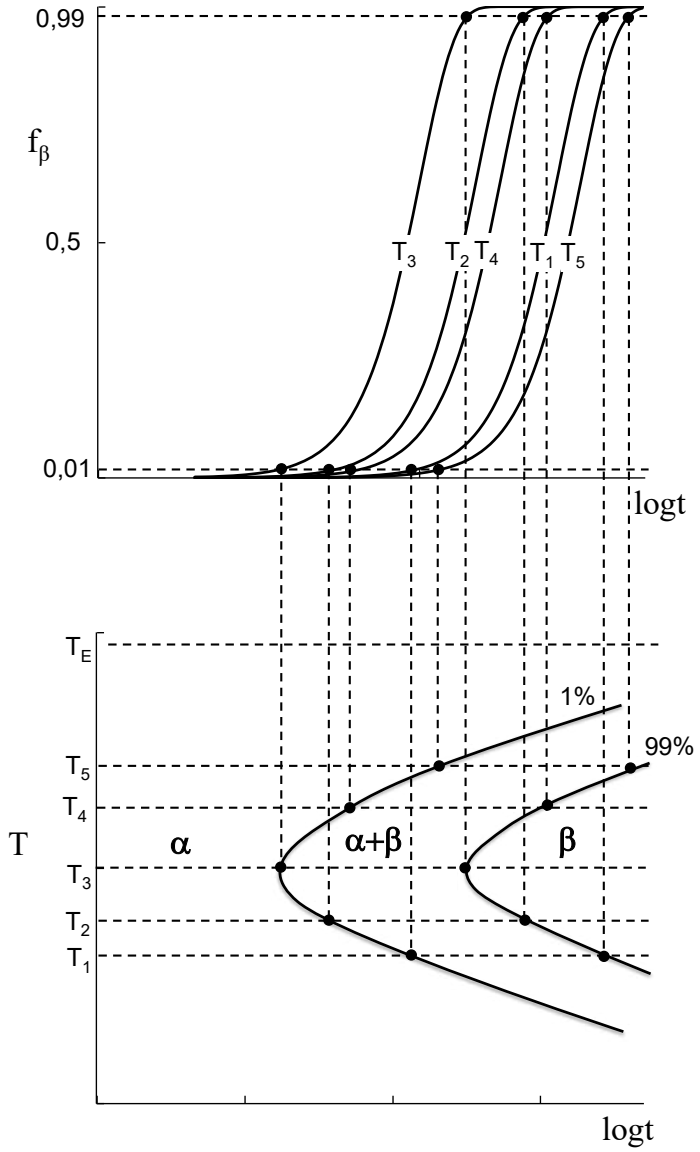


Fig.5.24- Diagrama TTT obtido das curvas de f_β em função do tempo a diferentes temperaturas, considerando que o início da transformação corresponde a f_β=1% (f_β =0,01) e o fim da transformação a f_β=99% (f_β =0,99). Adaptada da Ref. 5.5.

São necessárias duas curvas "C": uma para assinalar o início da transformação e outra para assinalar o término da transformação. Do ponto de vista prático, é comum definir o início de transformação correspondendo a uma fração da nova fase de ≈1% e o fim da transformação como sendo ≈99%.

REFERÊNCIAS

5.1- W. M. Ketcham and P. V. Hobbs, An Experimental Determination of the Surface Energies of Ice. Philosophical Magazine, 19:162(1969)1161-1173.

5.2- David A. Porter et al., Phase Transformations in Metals and Alloys. Taylor & Francis Group, 2009.

5.3- Physical Metallurgy, Edited by D. E. Laughlin and K. Hono, vol. I, 5th edition. Elsevier, 2014.

5.4- J. W. Christian, The theory of transformations in metals and alloys. Pergamon Press, 1975.

5.5- R. O'Hayre, Materials Kinetics Fundamentals: Principles, Processes and Applications. John Wiley & Sons, 2015.

EXERCÍCIOS

5.1) Na nucleação, homogênea e heterogênea, mostre que ΔG^* está relacionado com o volume do núcleo de raio crítico (V^*) por meio da equação: $\Delta G^* = \frac{V^*}{2}\left|\Delta G_V\right|$.

5.2) A energia de superfície de um metal puro líquido é 0,6J/m^2; o volume atômico desse metal é 2,7x10^{-31}m^3; a diferença de energia livre entre o átomo na fase líquida e vapor vale ΔG=-2,37J/mol. Nestas condições, qual é o raio crítico do núcleo em nm e qual é a energia livre de Gibbs deste núcleo em J?

5.3) Mostre que, quando a energia de superfície do contorno de grão α-α é igual ao dobro da energia de superfície da interface α-β ($\gamma^{\alpha\alpha}=2\gamma^{\alpha\beta}$), o volume crítico (V*) para a dupla capa esférica é zero (Fig.5.12). b) Nestas condições é necessário um super-resfriamento? Justifique sua resposta.

5.4) Considere na Fig.5.6 que o núcleo de Ag se forma em uma superfície plana. Determine: a) o ângulo θ; b) a magnitude do fator que pode ser usado para converter a energia livre de Gibbs do núcleo na nucleação homogênea para a nucleação heterogênea.
Dados: $\gamma^{s\ell}$=0,214J/m^2, $\gamma^{s\beta}$=0,1J/m^2 e $\gamma^{\beta\ell}$=0,123J/m^2.

5.5) O valor do super-resfriamento (ΔT) diminui de 100 para 50K em um processo de solidificação. a) Qual é a razão entre os raios críticos dos núcleos que se formam sob estes super-resfriamentos? b) Qual é a razão entre as energias livre de Gibbs para formar o núcleo de raio crítico (ΔG^*) sob estes super-resfriamentos?

5.6) Considerando a solidificação do Cu puro, determine para o caso da nucleação homogênea os raios críticos e as energias de ativação para super-resfriamentos iguais a 1, 10 e 100K, e analise as diferenças observadas.
Dados: ΔH_V=-1,88x10^{9}J/m^3; T_F=1356K; $\gamma^{\beta\ell}$=0,177J/m^2.

5.7) Usando os dados do exercício 6, determine os raios críticos e as energias de ativação para a nucleação heterogênea durante a solidificação do Cu puro, considerando os mesmos super-resfriamentos e um ângulo de contato igual a 90º.

5.8) Na transformação sólido-líquido nos metais, a fusão normalmente se inicia na superfície do sólido. Dados os valores das energias de superfície e entalpia para a transformação sólido-líquido, qual é o mínimo superaquecimento para a fusão do Cu (fase α)?
Dados: $\gamma^{\alpha v}$=1,7J/m^2, $\gamma^{\alpha\ell}$=0,177J/m^2, $\gamma^{\ell v}$=1,27J/m^2, T_F=1356K, ΔH_F=21x10^{4}J/kg.

5.9) Uma pequena gota de Ag fundida é resfriada até a sua solidificação em um processo de nucleação homogênea. Calcule a quantidade de super-resfriamento requerido para iniciar a solidificação, isto é, a temperatura na qual no mínimo um núcleo homogêneo viável se forma no volume da gota. Dados: V_g=0,10cm^3 (volume da gota), T_F=962ºC, $\gamma^{Ag\ell}$=1,23x10^{-5}J/cm^2, ρ_{Ag}=9,3g/cm^3, M_{Ag}=107,9g/mol e ΔH_F=-11,3kJ/mol.

5.10) No processo de solidificação da Ag, supondo nucleação homogênea, o máximo super-resfriamento que se tem observado é de 227K. Determine a taxa de nucleação na Ag líquida para esse super-resfriamento, supondo que $I_0 \approx \nu n_T$ (ν=10^{13}Hz e n_T é o número de átomos na

fase líquida por unidade de volume) e os dados: T_F=1235K, $\gamma^{\beta/\ell}$=0,123J/m^2, N_o=6,022x10^{23}átomos/mol, ΔH_F=-11300J/mol, ΔG_m=6,4x10^{-20}J, ρ_{Ag}=9,3g/cm^3, M_{Ag}=107,9g/mol.

5.11) Calcule a taxa de nucleação homogênea no Cu líquido para os super-resfriamentos de 180, 200 e 220K, usando os seguintes dados:
ΔH_V=1,88x10^{9}J/m^3; T_F=1356K; $\gamma^{\beta/\ell}$=0,177J/m^2; $I_0^{hom} \approx 10^{42} m^{-3}s^{-1}$; $\Delta G_m \approx$1x10^{-19}J.

5.12) Considere a nucleação de uma fase β esférica que se forma a partir do resfriamento de uma solução sólida α. A temperatura de equilíbrio para a transformação $\alpha \rightarrow \alpha' + \beta$ é de 1273K, as energias de superfície para a precipitação coerente e incoerente da fase β são 0,004J/m^2 e 4J/m^2, respectivamente, e a entalpia de formação da fase β é ΔH_V= -209MJ/m^3. A energia de deformação associada à precipitação de β coerente é igual a 4,18MJ/m^3 e a energia de deformação associada à precipitação de β incoerente é desprezível. Determine a temperatura abaixo da qual a precipitação de β é predominantemente coerente.

5.13) A cinética de transformação em um processo de recristalização segue a equação de JMAK: f=1-exp(-kt^n). A taxa de transformação medida experimentalmente é $\frac{df}{dt} = 8000\,t\exp(-4000\,t^2)$ (s^{-1}), onde **f** é a fração recristalizada e **t** é o tempo em **s**. Determine o valor **n** e o intervalo de tempo de tratamento térmico de recozimento para que 50% da recristalização se complete.

5.14) A uma dada temperatura e para taxas de nucleação e crescimento constantes, a fração volumétrica de um cristal em uma cerâmica vítrea é dada pela equação $f = 1 - \exp\left(-k\,t^4\right)$. Determine o valor de fração volumétrica do cristal para a qual a taxa de transformação (taxa de variação da fração volumétrica) é máxima.

5.15) Sabe-se que a cinética de recristalização de uma liga segue a equação de JMAK e que o valor de **n** na exponencial é 2,5. Se a uma dada temperatura a fração transformada é 0,4 após 200min, determine a taxa de recristalização neste instante.

5.16) Na Fig.5.25 é mostrado um conjunto de curvas da fração volumétrica transformada referente a cristalização do vidro. Usando o gráfico da figura, trace o diagrama TTT para a cristalização do vidro, incluindo as curvas para 10, 50 e 90% transformado (cristalizado), com a temperatura no eixo vertical e log(t) no eixo horizontal.

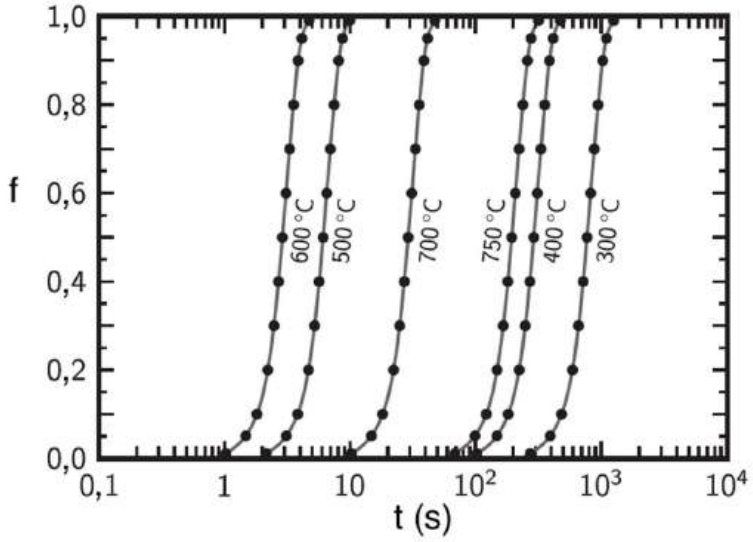


Fig.5.25- Cristalização de um vidro como uma função do tempo a várias temperaturas.

Capítulo 6. Transformações líquido-sólido. Solidificação

6.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo será descrito os princípios básicos da solidificação aplicados aos metais, examinando a morfologia da interface sólido-líquido, a redistribuição de soluto e as estruturas de solidificação, e aos vidros e polímeros.

A solidificação é talvez a mais importante transformação de fase que se estuda, pois quase todos os materiais metálicos, bem como muitas cerâmicas, vidros inorgânicos e polímeros termoplásticos sofrem essa transformação antes de se tornarem objetos úteis. As propriedades do produto são determinadas, em grande parte, pela natureza do processo de solidificação.

Durante a solidificação de materiais que se cristalizam, o arranjo atômico muda do ordenamento atômico de curto alcance (fase líquida) para o ordenamento atômico de longo alcance (fase sólida) e a solidificação ocorre em duas etapas: nucleação e crescimento da fase sólida. Existem muitos diferentes métodos de fundição e solidificação, incluindo lingotamento contínuo, fundição em areia, fundição sob pressão, produção de monocristais (por exemplo: monocristais de silício para dispositivos eletrônicos e de pás de turbinas em superligas a base de Ni para aeronaves: a eliminação de contornos de grãos aumenta a resistência à fluência), soldagem (fusão e solidificação localizada) e fusão zonal (purificação de metais).

Alguns materiais, como os vidros silicatos, tornam-se sólidos sem desenvolver um ordenamento de longo alcance, ou seja, eles são sólidos amorfos. Outros materiais são produzidos da solidificação de vidros fundidos, como as fibras ópticas de alta qualidade e fibras de vidro. Muitos vidros inorgânicos podem ser transformados de um estado não cristalino em um estado cristalino por meio de um tratamento térmico apropriado a altas temperaturas (processo de devitrificação), resultando em um produto denominado de vitrocerâmico (constituído de microcristais dispersos em uma matriz vítrea).

Muitos materiais poliméricos termoplásticos, tais como: polietileno, PVC, polipropileno e semelhantes, são processados em sua forma útil (fibras, tubos, garrafas, utensílios etc.) usando um processo que envolve fusão e solidificação. Muitos materiais poliméricos também podem desenvolver cristalinidade parcial durante a solidificação.

6.2 FASE LÍQUIDA

A fase líquida, em todos os casos de interesse prático, é monofásica e homogênea. O estado líquido é intermediário entre um vapor, que apresenta completa desordem dos átomos,

e um sólido cristalino, que apresenta ordenamento atômico de longo alcance. Nos líquidos, a separação média entre átomos é muito próxima à dos sólidos, o que pode ser evidenciado pela pequena variação de volume na fusão. Além disso, o calor latente de fusão é aproximadamente 3 a 4% do calor latente de vaporização. A pequena variação de volume e o calor latente de fusão relativamente pequeno são evidências de que as ligações atômicas nos líquidos e sólidos são provavelmente similares.

Os líquidos possuem uma estrutura na qual os átomos estão arranjados de modo ordenado a curta distância e têm um número de coordenação aproximadamente igual ao dos sólidos. Assim, uma descrição aceitável do estado líquido é a de que os átomos formam arranjos próximos aos apresentados pelos sólidos cristalinos a curta distância, mas, devido à presença de muitos defeitos estruturais, a ordem de longa distância, típica dos cristais, não pode ser alcançada.

Uma diferença importante entre as fases líquida e sólida é que a mobilidade atômica na fase líquida é maior que na fase sólida, ou seja, as barreiras energéticas para os movimentos atômicos nos líquidos são pequenas e, como consequência, os líquidos apresentam fluidez ou incapacidade de suportar tensões de cisalhamento, mesmo de intensidade bastante baixa.

6.3 FORÇA MOTRIZ PARA A SOLIDIFICAÇÃO

A solidificação é um processo que ocorre por nucleação e crescimento. No estudo da nucleação, observou-se que é necessário um **super-resfriamento** para a formação da superfície do núcleo, que age como uma barreira à nucleação. Quanto maior o super-resfriamento, maior a **força motriz** disponível para a transformação (Fig.6.1).

Em geral, a solidificação ocorre por **nucleação heterogênea** e o embrião nucleia em interfaces ou superfícies existentes. São exemplos de interfaces no caso da solidificação: as paredes do molde, partículas de impurezas e agentes nucleadores adicionados ao material no estado líquido.

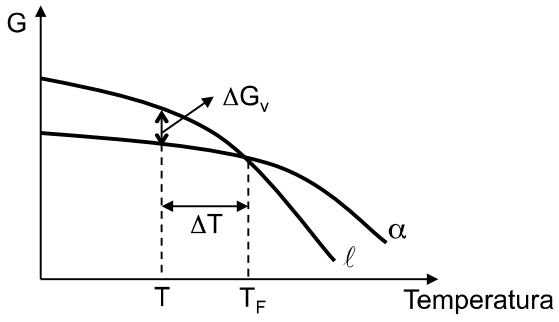


Fig.6.1- Energia livre de Gibbs de um sistema unário mostrando o super-resfriamento e a força motriz para a solidificação. T_F – temperatura de fusão; α – sólido; ℓ –líquido.

A força motriz disponível para a transformação é dada pela equação (5.5):

$$\Delta G_V = L_F\left(\frac{\Delta T}{T_F}\right) \tag{6.1}$$

onde L_F é o calor latente de fusão ($L_F<0$), T_F é a temperatura de fusão e $\Delta T=T_F-T$ ($\Delta T>0$) é o super-resfriamento. Esta equação fornece, com boa aproximação, a quantidade de energia livre disponível para qualquer transformação como uma função da quantidade de super-resfriamento.

A nucleação da fase sólida durante o resfriamento é um processo muito mais difícil do que a formação de núcleos da fase líquida na fusão. Normalmente não existe **superaquecimento** apreciável durante a liquefação, enquanto algum super-resfriamento é necessário para que um material se solidifica. Se as condições experimentais forem rigidamente controladas para evidenciarem somente a nucleação homogênea, grandes valores de super-resfriamento devem ser alcançados antes que a solidificação se inicie, como mostra os valores listados na Tabela 6.1. Se a nucleação é heterogênea, o super-resfriamento é reduzido, podendo atingir apenas alguns graus.

Tabela 6.1. Super-resfriamento máximo de algumas substâncias líquidas puras.

Substância	Hg*	Sn*	Al*	Pb*	Cu*	Ag*	Água**
Super-resfriamento (°C)	88	187	160	153	236	227	39

* Ref. 6.1 ** Ref. 6.2

Na fusão, geralmente os materiais não superaquecem. O núcleo da fase líquida se forma na superfície do sólido e é envolvido por duas interfaces diferentes: de um lado a interface vapor-líquido e do outro a interface líquido-sólido (Fig.6.2). A soma das energias de superfície das duas interfaces normalmente é menor que a energia da interface vapor-sólido:

$$\gamma^{\upsilon\alpha} > \gamma^{\ell\upsilon} + \gamma^{\ell\alpha} \tag{6.2}$$

onde $\gamma^{\upsilon\alpha}$, $\gamma^{\ell\upsilon}$ e $\gamma^{\ell\alpha}$ são as energias de superfície das interfaces vapor-sólido, líquido-vapor e líquido-sólido, respectivamente. Esta equação mostra que a energia superficial associada ao núcleo da fase líquida auxilia ao invés de se opor à formação de núcleos.

Na Fig.6.2 é mostrado que o espalhamento do líquido na superfície do sólido diminui a área da interface vapor-sólido, reduzindo a energia superficial. Como qualquer elevação de temperatura acima da temperatura de equilíbrio de fusão provoca uma diminuição da energia livre de Gibbs por volume, pode-se concluir que as energias livres volumétrica e superficial

favorecem a fusão, por menor que seja o superaquecimento.

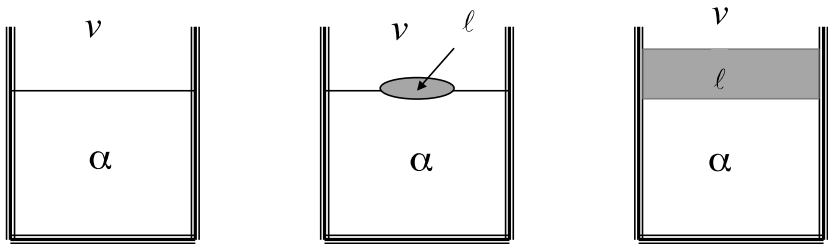


Fig.6.2- Formação de um núcleo líquido durante a fusão (aquecimento).

6.4 INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

6.4.1 Natureza da interface sólido-líquido em escala atômica

Após a nucleação ocorrer, átomos devem ser adicionados ao cristal (núcleo) para que o seu crescimento possa continuar. Durante esse processo, a interface sólido-líquido assume uma estrutura específica em escala atômica. Existem dois tipos de estruturas atômicas para as interfaces sólido-líquido: a **interface rugosa** (também denominada de difusa ou não facetada**)** e a **interface plana** (também denominada de lisa ou facetada).

A **interface rugosa**, típica dos metais, caracteriza-se pela separação entre o sólido (região ordenada atomicamente) e o líquido (região desordenada atomicamente) por meio de uma faixa mista de regiões ordenadas e desordenadas com espessura de aproximadamente 50 átomos. Essa interface é consequência da incorporação de átomos na interface em diferentes planos atômicos e, portanto, em diferentes locais na interface. Em um dado instante, observa-se que pode haver mais átomos da fase sólida empilhados sobre a interface em alguns pontos do que em outros, estendendo irregularmente a espessura da interface para várias camadas atômicas, como ilustrado na Fig.6.3a-b.

A **interface plana**, típica de não metais e compostos intermetálicos, caracteriza-se como uma interface densamente compactada e plana em nível atômico (similar a interface sólido/vapor), onde a transição sólido-líquido ocorre em uma pequena faixa de camadas atômicas. O crescimento da interface se dá pela incorporação de átomos em planos definidos, ou seja, o crescimento ocorre por meio da deposição de camadas de átomos (Fig.6.3c).

O tipo de estrutura escolhida por um dado sistema será aquela que minimiza a energia superficial. A teoria desenvolvida por Jackson (Ref. 6.3) mostra que o arranjo atômico na interface depende principalmente do calor latente de fusão (L_F) e da temperatura de fusão (T_F). Essa teoria estabelece o valor crítico $L_F/T_F \approx 4R$ e, se $L_F/T_F > 4R$, a interface é plana, como ocorre em compostos intermetálicos e nos não metais. No caso dos metais, $L_F/T_F \approx R$ e,

portanto, a interface é rugosa (R=8,314J/Kmol).

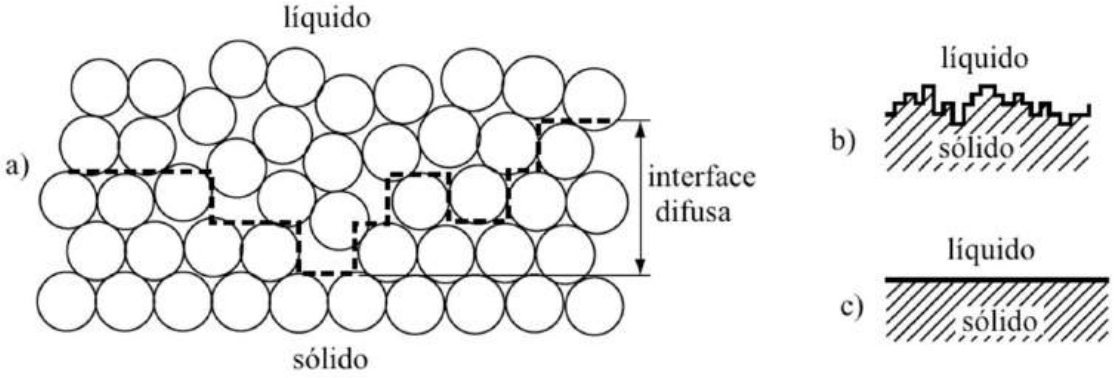


Fig.6.3- Dois modelos para a interface sólido-líquido: a) e b) interface atomicamente rugosa; c) interface atomicamente plana. Adaptada da Ref. 6.4.

6.4.2 Crescimento dos cristais

Existem três mecanismos que explicam o crescimento de cristais em sólidos puros: crescimento contínuo, crescimento lateral e crescimento espiral. Esses mecanismos estão relacionados ao tipo de interface e sua migração.

a) Crescimento contínuo

O termo crescimento contínuo ou normal origina do modo de propagação da **interface sólido-líquido rugosa**, que ocorre pela incorporação de átomos do líquido em posições aleatórias sobre a superfície do sólido. Supõe-se que a interface sólido-líquido apresenta uma concentração alta de sítios para o crescimento e a incorporação dos átomos no sólido ocorre de maneira contínua na direção normal ao avanço da fase cristalina. Esse mecanismo é característico para sistemas metálicos.

O mecanismo de crescimento contínuo é um modelo clássico e pode-se supor que a curva da energia livre de Gibbs do átomo, quando ele se move através da interface da fase líquida ℓ para fase sólida α, tem a forma mostrada na Fig.6.4. O valor $\Delta G_V = G^{\alpha} - G^{\ell} < 0$, força motriz para a solidificação, está associado ao movimento de um átomo da fase líquida para a fase sólida e varia diretamente com o grau de super-resfriamento (ΔT) (equação 6.1). Tem-se uma taxa de saltos de átomos do líquido para o sólido relacionada ao coeficiente de difusão no líquido, ou seja, relacionada à energia de ativação para o movimento do átomo (ΔG^a). Os correspondentes saltos reversos de átomos do sólido para o líquido envolve a quebra de ligações que mantêm os átomos na superfície do sólido e a barreira de energia será dada pela soma da força motriz para a solidificação, ΔG_V, e a energia de ativação, ΔG^a.

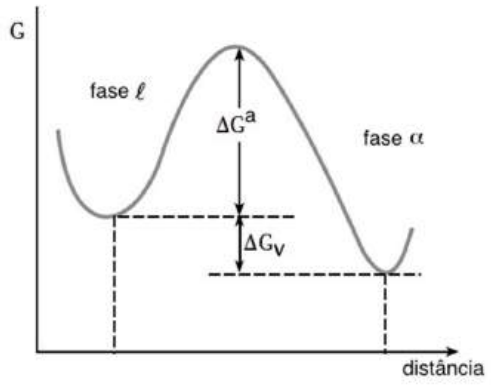


Fig.6.4- Variação da energia livre de Gibbs através da interface sólido-líquido.

A partir da equação (5.61), a taxa de solidificação ou de crescimento, v_s, pode ser expressa por:

$$v_s \propto \exp\left(-\frac{\Delta G^a}{k_B T}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{\Delta G_V}{k_B T}\right)\right] \tag{6.3}$$

Em condições normais, os metais típicos necessitam de um super-resfriamento muito pequeno, iniciando o processo de nucleação heterogênea em temperaturas próximas às temperaturas de fusão. Se ΔT é pequeno, ΔG_V é pequeno e a equação (6.3) pode ser expressa de forma análoga à equação (5.63):

$$v_s \propto \left(\frac{\Delta G_V}{k_B T}\right)\exp\left(-\frac{\Delta G^a}{k_B T}\right) \quad \text{ou} \quad v_s \propto \Delta G_V \tag{6.4}$$

Substituindo na equação (6.4) a relação entre ΔG_V e ΔT (equação 6.1):

$$v_s = K_1 \Delta T \tag{6.5}$$

onde K_1 está relacionado com a temperatura e ao valor de ΔG^a. Nesta equação, mostra-se que a taxa de solidificação de uma interface rugosa é uma função linear do super-resfriamento. Para metais puros, o crescimento ocorre a uma taxa controlada pela condução de calor, enquanto a solidificação de uma liga metálica é controlada pela difusão de soluto.

b) Crescimento lateral

No caso de **interfaces planas**, típicas de materiais não metálicos e compostos intermetálicos, o processo de crescimento lateral irá ocorrer. Isso é facilitado pela presença de bordas e cotovelos, que são sítios preferenciais para a incorporação de átomos ao sólido, devido à menor energia superficial em comparação com aquela associada a interfaces completamente planas (Fig.6.5a). Uma explicação para a existência de bordas nesse tipo de interface envolve nucleação superficial e crescimento de discos, como mostrado na Fig.6.5b.

A taxa de solidificação é dada por:

$$v_s = K_2 \exp\left(-\frac{K_3}{\Delta T}\right) \tag{6.6}$$

onde K_2 é uma constante e K_3 é aproximadamente constante.

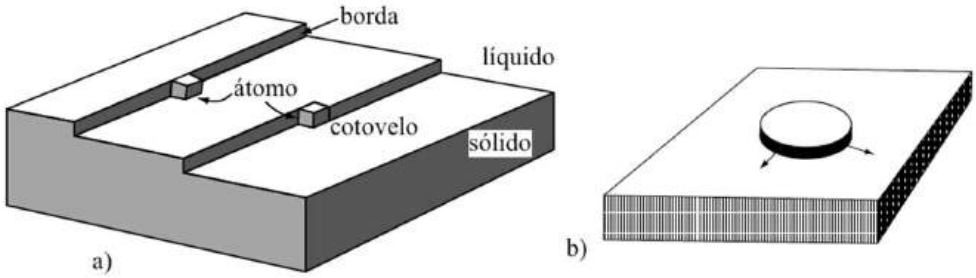


Fig.6.5- Criação da borda por nucleação superficial. Adaptada da Ref. 6.4.

c) Crescimento espiral

Se o sólido contém discordâncias que interceptam a interface sólido-líquido plana, o problema de criar degraus interfaciais pode ser contornado. Como indicado na Fig.6.6, um cristal pode crescer pela adição de átomos a um cotovelo na borda que se forma quando uma discordância em hélice intercepta a superfície do cristal. Uma vez que uma extremidade da borda é ancorada em uma discordância em hélice, o movimento da borda ao longo da superfície tende a fazê-la assumir a forma de uma espiral, cujo centro é o ponto em que emerge a linha de discordância. O crescimento espiral tem sido tratado teoricamente e mostrou-se que a taxa de crescimento, v_s, e o super-resfriamento estão relacionados:

$$v_s = K_4 \left(\Delta T\right)^2 \tag{6.7}$$

onde K_4 é uma constante.

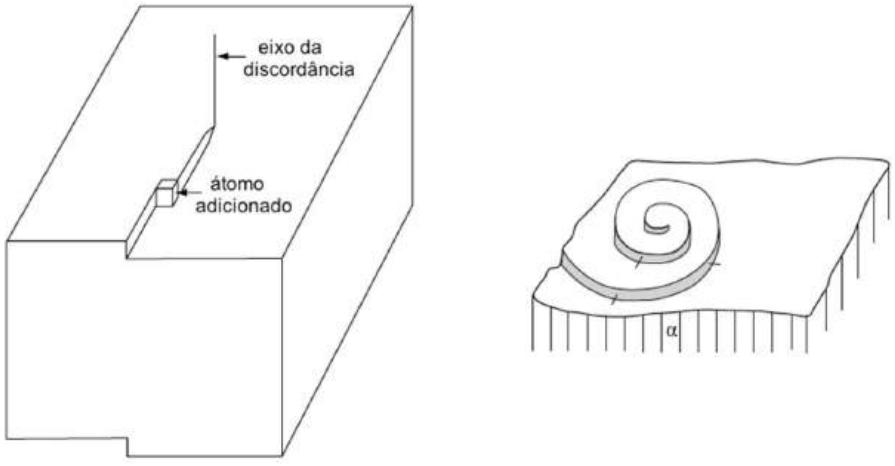


Fig.6.6- Crescimento espiral: adição de átomos a um cotovelo sobre a borda que se forma quando uma discordância em hélice intercepta a superfície do cristal. Adaptada da Ref. 6.1.

6.4.3 Morfologia da interface sólido-líquido em escala microscópica

A classificação das interfaces em planas e rugosas também está associada às morfologias de crescimento dos cristais (ou grãos). No caso da **interface plana**, a formação do novo plano de átomos se dá somente quando o plano anterior estiver completo (Fig.6.7).

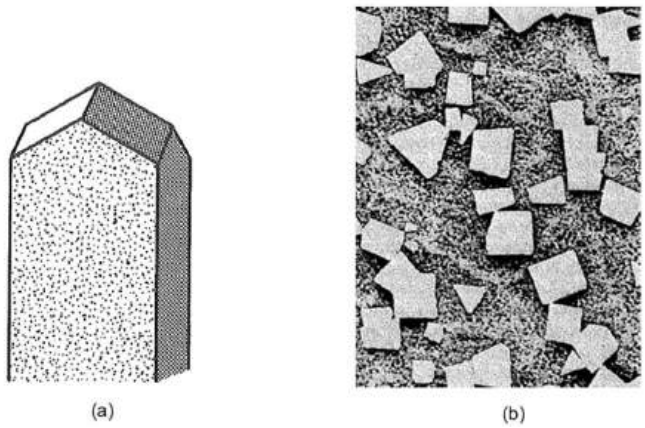


Fig.6.7- a) Figura ilustrativa de um cristal com interface plana; b) Cuboides facetados do composto β'-SnSb na matriz do material rico em Sn. Ref. 6.4.

A **interface rugosa ou difusa**, comum nos metais, pode exibir três distintas morfologias em nível microscópico: planar, celular e dendrítico.

Como mostrado na Fig.6.8, o tipo de crescimento dos grãos ou cristais é controlado pelo modo como o calor é removido do sistema. Quando o líquido à frente da interface sólido-líquido (posição x_0) tem um gradiente de temperatura positivo, o calor é removido do líquido por condução através do sólido em crescimento. Desde que o gradiente de temperatura é linear e o fluxo de calor é perpendicular à interface sólido-líquido, ela mantém-se plana e o crescimento da interface é **planar** na direção e sentido do líquido (Fig.6.8a), como normalmente ocorre nos metais puros.

Quando existe uma inversão de temperatura e a temperatura diminui à frente da interface na fase líquida, ocorrerá o crescimento celular ou dendrítico (Fig.6.8b,c). Para pequenos super-resfriamentos há a tendência de produzir **crescimento celular**, enquanto para grandes super-resfriamentos há a tendência de produzir o crescimento **dendrítico**. Nos metais puros, o super-resfriamento é de origem térmica e nas ligas metálicas, além do super-resfriamento térmico, há possibilidade de ocorrência do super-resfriamento constitucional.

O **crescimento celular** ocorre, como ilustrado na Fig.6.9, quando a interface sólido-líquido que está avançando torna-se instável e uma pequena protuberância aparece na interface, que cresce com uma morfologia do tipo celular. A interface planar torna-se instável, porque qualquer parte da interface que cresce à frente do restante entra em uma região do

líquido que está a uma temperatura menor, tornando a protuberância estável. Esse desenvolvimento se estende por toda a interface sólido-líquido, ou seja, várias protuberâncias crescendo ao mesmo tempo na direção do fluxo de calor, paralelas e com espaçamentos quase iguais, dão origem a estrutura celular.

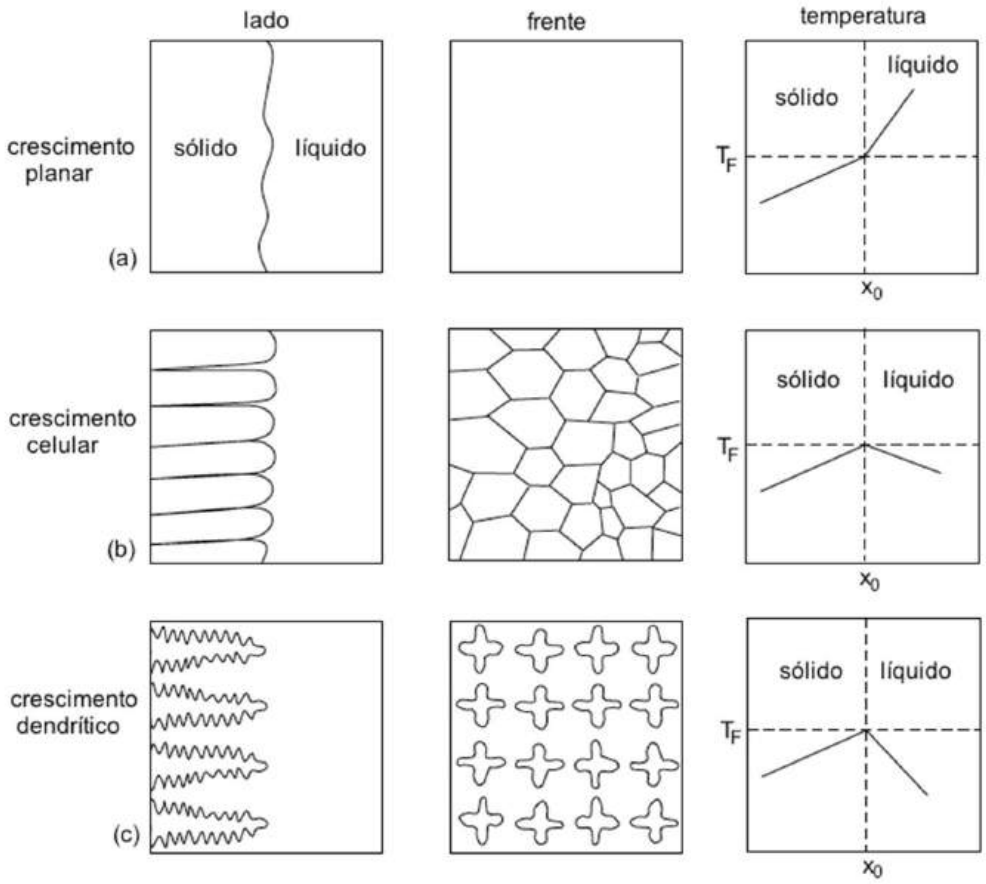


Fig.6.8- Efeito do super-resfriamento sobre as estruturas de solidificação: a) crescimento planar; b) crescimento celular; c) crescimento dendrítico. Adaptada da Ref. 6.5.

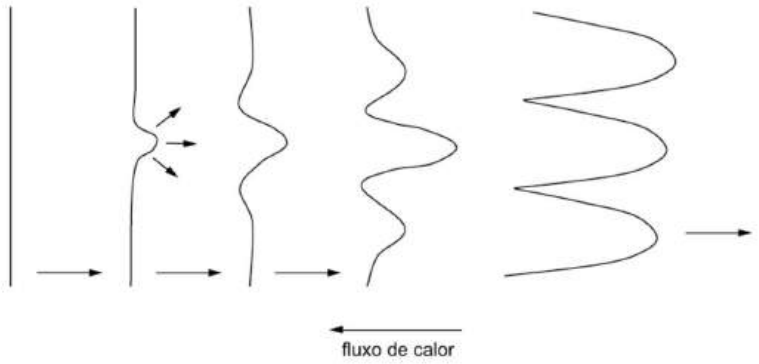


Fig.6.9- Ilustração da transição da interface planar para celular. Adaptada da Ref. 6.5.

O **crescimento dendrítico** é uma manifestação adicional ao crescimento celular, em que

protuberâncias sólidas se formam perpendicularmente aos lados das células, dando origem a uma estrutura mais ramificada, ou seja, a estrutura dendrítica. Na estrutura dendrítica, o ramo principal, que cresce na direção cristalográfica de maior velocidade de crescimento, é denominado de ramo primário. À medida que avança, o calor latente liberado e, nas ligas, a rejeição de soluto modificam os campos térmico e de composição do líquido adjacente. Sob condições de super-resfriamento adequado, pequenas perturbações na interface sólido-líquido tornam-se instáveis e são amplificadas, dando origem aos ramos secundários. Estes se desenvolvem em direções cristalográficas preferenciais, aproximadamente perpendiculares aos ramos primários. O mesmo mecanismo de instabilidade da interface promove posteriormente o surgimento dos ramos terciários e de ordens superiores. A Fig.6.10 apresenta, de forma esquemática, a estrutura dendrítica.

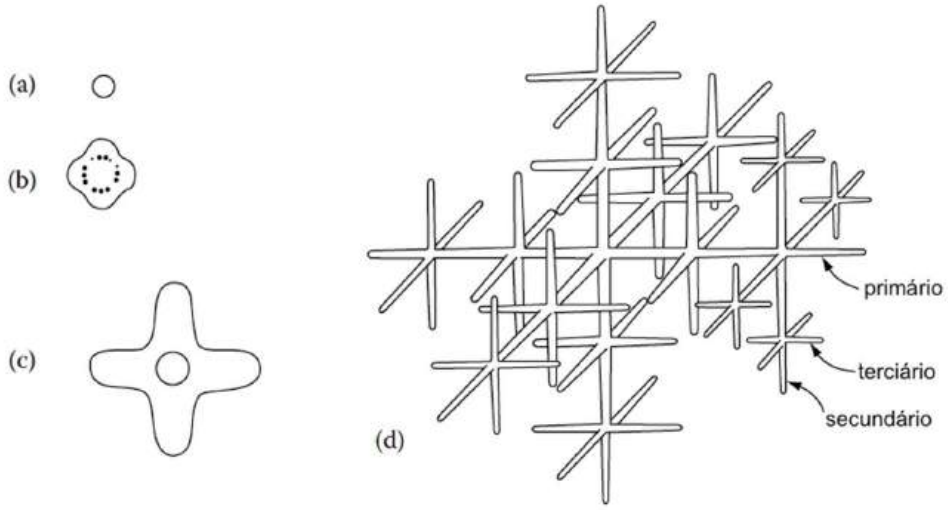


Fig.6.10- Desenvolvimento de dendritas em um super-resfriamento térmico: a) núcleo esférico; b) a interface torna-se instável; c) ramos primários desenvolvem-se em direções cristalográficas; d) ramos secundário e terciários se desenvolvem. Adaptada da Ref. 6.4.

Enquanto as **dendritas** podem ser formar em uma extensão limitada em metais puros, quando a interface se move em líquidos suficientemente super-resfriados, elas prevalecem em **ligas metálicas** devido ao super-resfriamento constitucional, que surge devido à rejeição de soluto à frente da interface sólido-líquido. A concentração de soluto no líquido não é uniforme, sendo mais alta na interface e diminuindo ao valor da concentração de soluto na liga quando se afasta da interface. Assim, a temperatura *liquidus* (temperatura na qual a solidificação inicia) também não será uniforme. Se a temperatura real no líquido está localmente abaixo da temperatura de início de solidificação do líquido, o líquido estará super-resfriado constitucionalmente, isto é, o líquido estará super-resfriado devido à mudança na constituição do líquido (concentração de soluto no líquido).

6.5 SOLIDIFICAÇÃO DE METAIS

6.5.1 Solidificação de metais puros

Na solidificação de metais puros sem super-resfriamento, o avanço da interface sólido-líquido é controlado pela extração de calor. O metal puro se solidifica a uma temperatura constante igual a sua temperatura de fusão (T_F) (Fig.6.11a). Devido à ausência do super-resfriamento da fase líquida, a interface avança de **forma plana** e estável macroscopicamente. Assim, se aparecer qualquer instabilidade na interface, uma protuberância irá se projetar para uma região com temperatura maior que a temperatura de fusão e, consequentemente, será fundida novamente, permitindo que a interface continue avançando de forma plana.

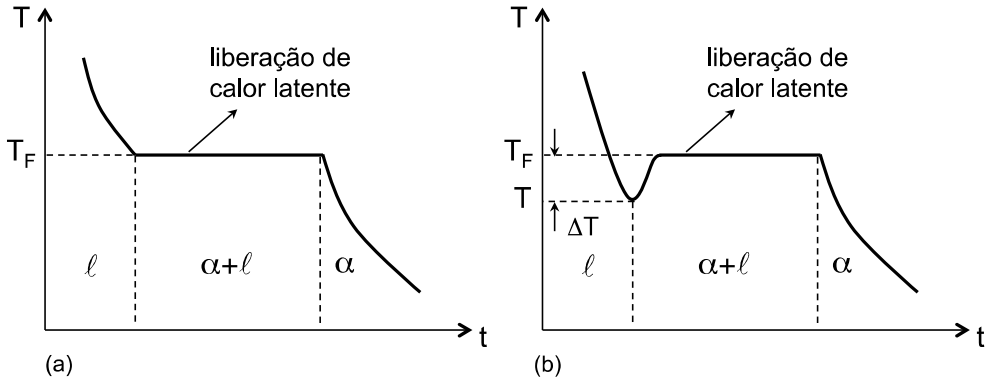


Fig.6.11- Curva de resfriamento de um metal puro: a) condições de equilíbrio; b) super-resfriamento ΔT. ℓ – fase líquida; α – fase sólida.

Na solidificação de metais puros a formação de **estrutura dendrítica** pode ocorrer devido à presença de **super-resfriamento da fase líquida**, ou seja, a temperatura da fase líquida se encontra abaixo da temperatura de fusão do metal. Esse super-resfriamento permite que instabilidades na interface sólido-líquido avancem para dentro da fase líquida e encontrem temperatura propícia para se desenvolver e criar ramificações. Assim, a interface degenera-se morfologicamente, crescendo com uma forma ramificada semelhante a uma árvore, conhecida como estrutura dendrítica. Essa estrutura formada, devido à presença de super-resfriamento da fase líquida, é conhecida como **dendritas térmicas** (Fig.6.10d).

Na Fig.6.11b é mostrada a curva de variação da temperatura de um metal puro em função do tempo, supondo que o metal está incialmente a uma temperatura acima de sua temperatura de fusão (T_F) e é resfriado até uma temperatura abaixo de T_F. Observa-se que após o super-resfriamento inicial, necessário para o processo de nucleação, a temperatura aumenta novamente até a temperatura de fusão, devido à liberação do calor latente durante a solidificação, mantendo-se constante até o término da solidificação. Essa rápida elevação da temperatura, que segue a nucleação de um líquido super-resfriado, é chamada de

recalescência. O crescimento dendrítico pode ocorrer na solidificação de metais puros quando a interface se move em líquidos suficientemente super-resfriados.

6.5.2 Solidificação de ligas metálicas monofásicas

As ligas metálicas contêm um ou mais elementos de ligas, denominados de solutos, que são adicionados ao metal base (solvente), o que torna a solidificação de ligas mais complexa que a dos metais puros. Quando se analisa o diagrama de fases de um sistema binário, observa-se que o processo de solidificação ocorre em uma faixa de temperatura, iniciando na temperatura T_L (temperatura *liquidus*) e terminando na temperatura T_S (temperatura *solidus*). Além disso, a composição química (unidades usuais: % em massa ou % em peso; fração molar; % atômica) do sólido já formado e do líquido remanescente durante o resfriamento variam com a temperatura e é dada pela interseção da linha de amarração com as curvas de contorno (curvas *liquidus* e *solidus*) (Fig.2.18).

No processo de nucleação da fase sólida é necessário um super-resfriamento (ΔT) e na Fig.6.12 é mostrada a curva de resfriamento de uma liga metálica, desde uma temperatura acima de T_L (temperatura de início de solidificação) até uma temperatura abaixo de T_S (temperatura de fim de solidificação).

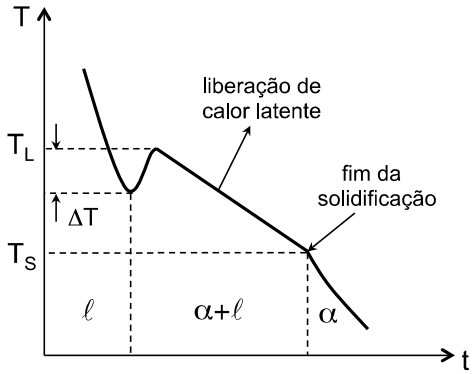


Fig.6.12- Curva de resfriamento de uma liga metálica. T_L – temperatura de início da solidificação; T_S – temperatura de fim da solidificação; ℓ – fase líquida; α – fase sólida.

A existência de elementos de liga possibilita a formação de mais de uma fase no estado sólido e essas fases normalmente têm estruturas cristalinas e composições químicas diferentes. Durante formação da fase (ou fases) sólida ocorre a difusão de átomos de soluto na fase sólida e líquida. A distribuição de soluto durante a solidificação é caracterizada pelo parâmetro k_0, denominado de **coeficiente de distribuição ou coeficiente de partição de soluto**, que é definido como sendo a relação entre a composição da fase sólida e a composição da fase líquida a uma dada temperatura, T, entre T_L e T_S. Em um sistema binário A-B

(Fig.6.13), o valor de k_0 é dado por:

$$k_0 = \frac{c_B^{\alpha}}{c_B^{\ell}} \tag{6.8}$$

onde c_B^{α} e c_B^{ℓ} são as composições das fases α e ℓ, respectivamente (% em peso ou fração molar ou % atômica do soluto B), a uma temperatura entre T_L e T_S. Na Fig.6.13a o valor de $k_0<1$, pois a composição da fase α é sempre menor que a composição da fase ℓ e na Fig.6.13b o valor de $k_0>1$, pois as inclinações das curvas solidus e liquidus são invertidas, como ocorre em diagramas binários com transformação peritética. Quando as curvas *liquidus* e *solidus* são aproximadamente retilíneas, o coeficiente de distribuição é constante e pode ser determinado em qualquer temperatura.

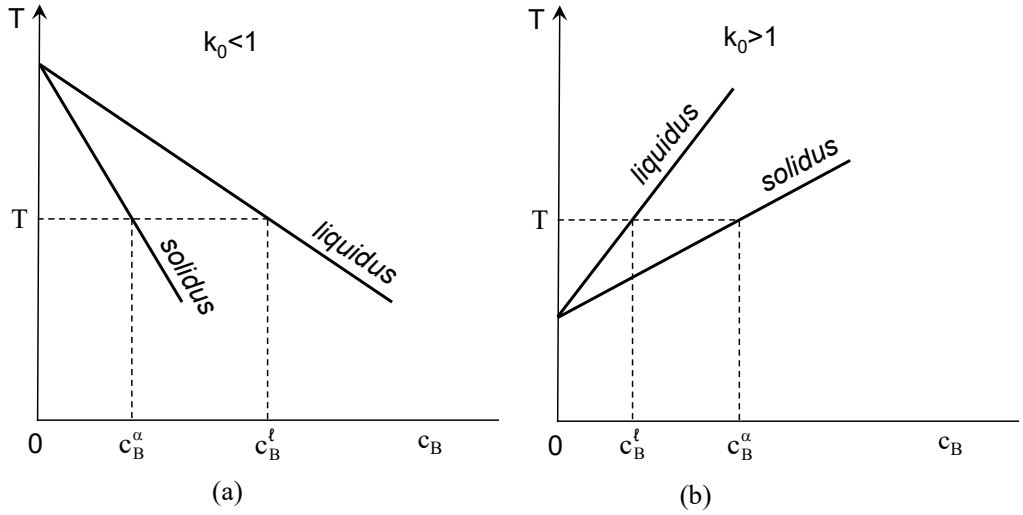


Fig.6.13- Diagrama de fases binário: a) $k_0<1$, pois $c_B^{\alpha} < c_B^{\ell}$; b) $k_0>1$, pois $c_B^{\alpha} > c_B^{\ell}$.

O processo de solidificação de uma liga metálica depende de vários fatores, tais como: gradiente de temperatura, taxa de resfriamento, taxa de crescimento e coeficiente de partição de soluto. Para simplificar a descrição do processo de solidificação de ligas metálicas monofásicas será considerado o movimento de uma **interface sólido-líquido plana** ao longo de uma barra. Além disso, em qualquer estágio durante a solidificação, supõe-se que existe um **equilíbrio local na interface sólido-líquido**, ou seja, para uma dada temperatura, as composições das fases sólida e líquida são dadas pelo diagrama de fases de equilíbrio.

Três casos limites serão analisados:

- solidificação em condições de equilíbrio;
- solidificação sem difusão no sólido e mistura perfeita no líquido;
- solidificação sem difusão no sólido e com difusão no líquido.

a) Solidificação em condições de equilíbrio

Na solidificação em condições de equilíbrio, há tempo suficiente para que ocorra a difusão de soluto nas fases sólida e líquida. Assim, ao longo da faixa de temperatura em que ocorre a solidificação, as composições das fases sólida e líquida são determinadas pelo diagrama de fases. As quantidades das fases em equilíbrio, entre as curvas *liquidus* e *solidus*, são calculadas usando a regra da alavanca.

Na Fig.6.14 é mostrado um diagrama de fases eutético binário, componentes A e B. Para a composição da liga monofásica, c_B^0, o processo de solidificação inicia à temperatura T_L (interseção da linha vertical correspondente à composição c_B^0 com a curva *liquidus*) e termina à temperatura T_S (interseção da linha vertical com a curva *solidus*). No diagrama de fases da Fig.6.14: c_B^α e c_B^ℓ são composições das fases α e ℓ na temperatura T, respectivamente, $c_B^{\alpha L}$ é a composição da fase α na temperatura de início de solidificação (T_L), $c_B^{\ell S}$ é a composição da fase ℓ na temperatura de fim de solidificação (T_S), $c_B^{\alpha E}$ e $c_B^{\ell E}$=c_B^E são composições das fases α e ℓ na temperatura eutética (T_E), respectivamente. O coeficiente de partição de soluto é menor que 1 (k_0<1).

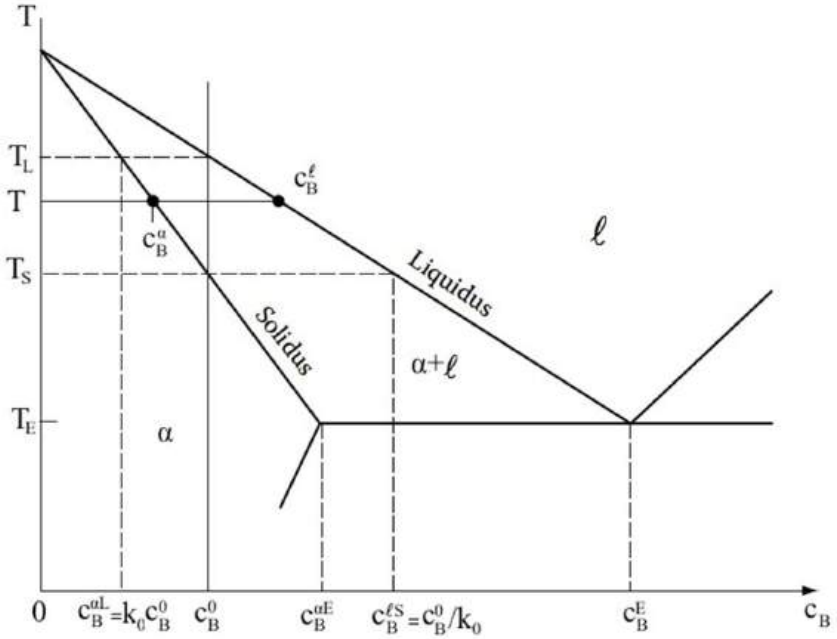


Fig.6.14- Diagrama de fases eutético binário hipotético (A-B); liga metálica monofásica.

Na temperatura T_L, a fase líquida tem a composição da liga, c_B^0, e a fase sólida formada tem composição $c_B^{\alpha L} = k_0 c_B^0$. Como $c_B^{\alpha L} < c_B^0$, a formação da fase sólida ocorre com rejeição de soluto (átomos de B) para a fase líquida. Quando a temperatura diminui, a transformação da

fase líquida na fase sólida contínua, com as composições das fases sólida e líquida seguindo a curvas *solidus* e *liquidus*, respectivamente. Na temperatura T_S (fim da solidificação), a composição da fase sólida é c_B^0 e da fase líquida (última porção de líquido antes de completar a solidificação da liga monofásica) é $c_B^{\ell S} = c_B^0 / k_0$. A composição da fase sólida varia de $k_0 c_B^0$ a c_B^0 e da fase líquida de c_B^0 a c_B^0 / k_0.

Considere o caso da **solidificação unidirecional** de uma barra de área transversal A e comprimento L de uma liga monofásica de composição c_B^0, em que a interface sólido-líquido mantem-se macroscopicamente plana, com o fluxo de calor na direção *x*. As composições químicas das fases durante a solidificação são mostradas na Fig.6.15 a diferentes temperaturas e são determinadas pelo diagrama de fases da liga. Desde que a solidificação é unidirecional, a conservação de massa do soluto requer que as áreas preenchidas na Fig.6.15b sejam iguais, desprezando a diferença no volume molar entre as fases. Ao final da solidificação a barra tem uma composição uniforme, c_B^0, igual à do líquido inicial.

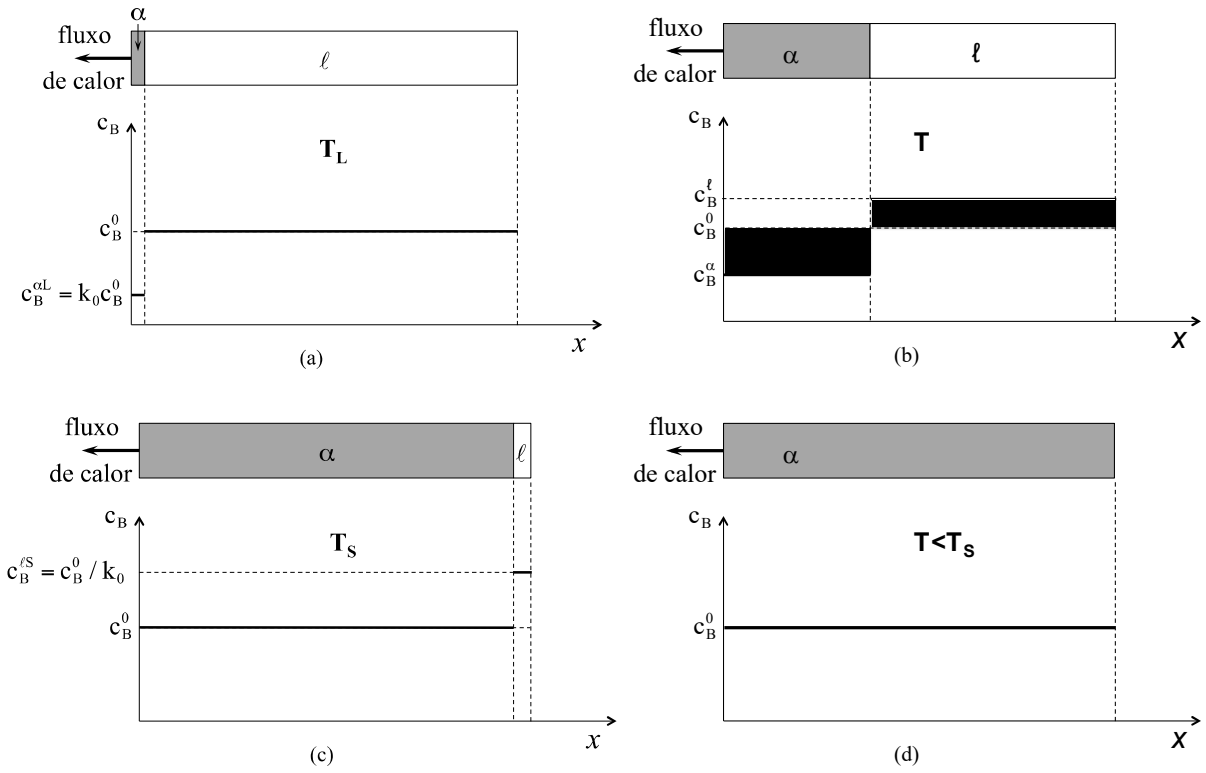


Fig.6.15- Solidificação unidirecional de uma liga de composição c_B^0, com interface sólido-líquido plana e fluxo axial de calor. Composições das fases: a) temperatura T_L, b) temperatura T (T_L>T>T_S); c) temperatura T_S; d) temperatura menor que T_S.

b) Solidificação sem difusão no sólido e mistura perfeita no líquido

Frequentemente, a taxa de resfriamento é tão grande que não há difusão substancial na

fase sólida, mas a composição do líquido é mantida homogênea durante a solidificação por uma eficiente agitação. Para uma liga monofásica de composição c_B^0, o primeiro sólido que se formará tem composição $k_0 c_B^0$ à temperatura T_L (Fig.6.16). Como $k_0<1$, o primeiro sólido formado tem uma composição menor do que líquido, ou seja, ocorre uma rejeição de átomos de soluto B para o líquido durante a solidificação. Quando a temperatura diminui abaixo de T_L, uma nova camada de sólido se forma, com uma composição maior do que $k_0 c_B^0$.

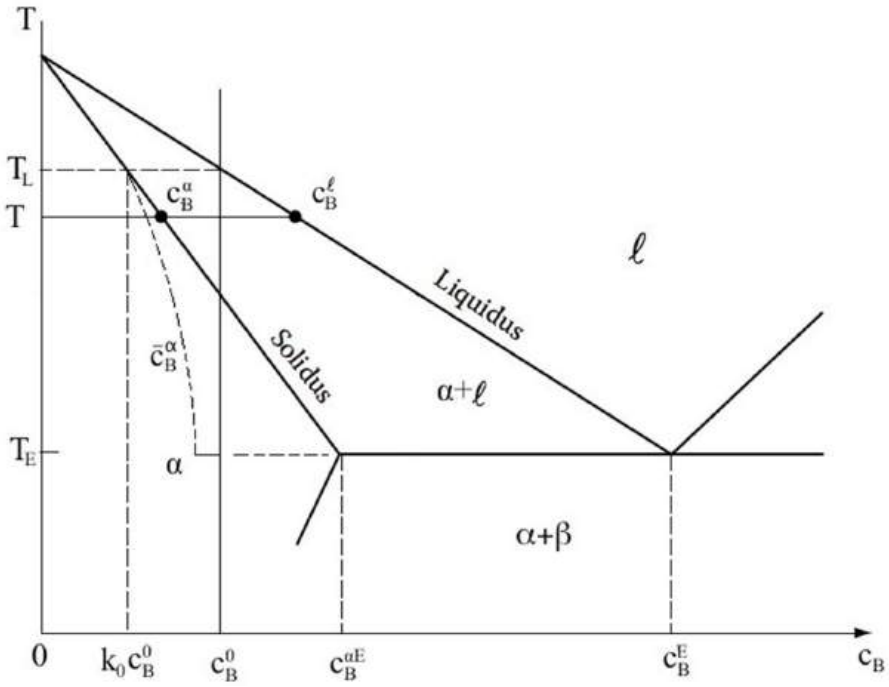


Fig.6.16- Diagrama de fases eutético binário hipotético (A-B); liga metálica monofásica com resfriamento fora do equilíbrio. Adaptada da Ref. 6.4.

A uma dada temperatura da interface sólido-líquido, como supõe-se equilíbrio local, as composições das fases sólida e líquida em contato são aquelas dadas pelo diagrama de fases. No decorrer da solidificação, a fase líquida torna-se mais rica em soluto, contudo, como não há difusão no estado sólido, camadas separadas de sólido retêm suas composições originais, ou seja, a fase sólida apresenta um gradiente de composição. A composição média do sólido, $\bar{c}_B^\alpha$, é sempre menor que a correspondente composição na interface sólido-líquido, como mostrado pela linha tracejada na Fig.6.16. As quantidades das fases a uma dada temperatura são determinadas pela regra da alavanca, considerando as composições $\bar{c}_B^\alpha$ e c_B^ℓ. À medida que o líquido se torna mais rico em soluto do que c_B^0 / k_0, sua composição pode alcançar a composição eutética, c_B^E, e a solidificação termina na temperatura eutética (T_E), com a formação da estrutura eutética (α+β) (microestrutura: fase α + eutético).

Na Fig.6.17, são mostradas as composições das fases em diferentes temperaturas, considerando o caso da **solidificação unidirecional** de uma barra de área transversal A, de uma liga monofásica de composição c_B^0, em que a interface sólido-líquido se mantém macroscopicamente plana. Sendo a área transversal da barra constante, no eixo de abscissas pode-se substituir ***x*** (posição da interface) pelas frações em massa ou quantidade das fases.

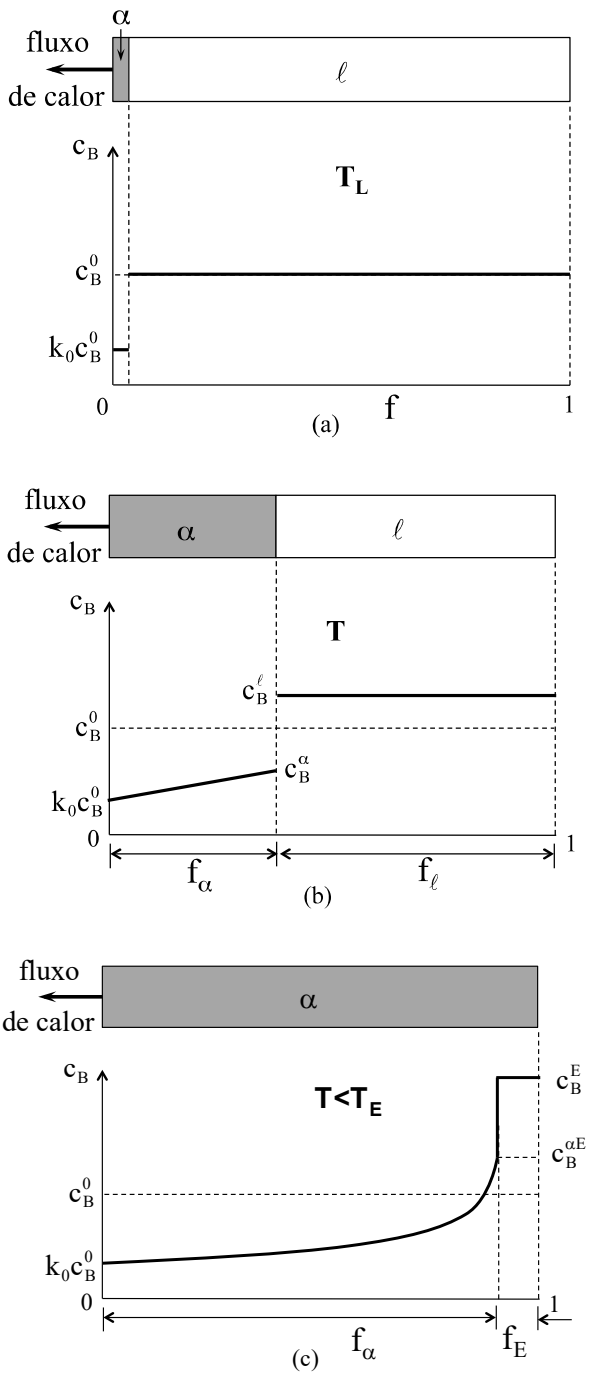


Fig.6.17- Solidificação unidirecional de uma liga de composição c_B^0, com interface sólido-líquido plana e fluxo axial de calor. Composição das fases em: a) T_L, b) T ($T_L>T>T_E$); c) $T<T_E$. f_E – quantidade de eutético.

A variação da composição da fase α (c_B^α) ao longo da barra solidificada pode ser obtida avaliando a rejeição de soluto para o líquido, quando uma pequena quantidade de sólido se forma. A uma temperatura T, quando a interface se move de **dx**, ou seja, quando a quantidade da fase α aumenta de df_α, há um aumento na composição da fase líquida de dc_B^ℓ (Fig.6.18). Pelo balanço de massa (igualdade das áreas hachuradas):

$$\left(c_B^\ell - c_B^\alpha\right) df_\alpha = f_\ell \, dc_B^\ell = \left(1 - f_\alpha\right) dc_B^\ell \tag{6.9}$$

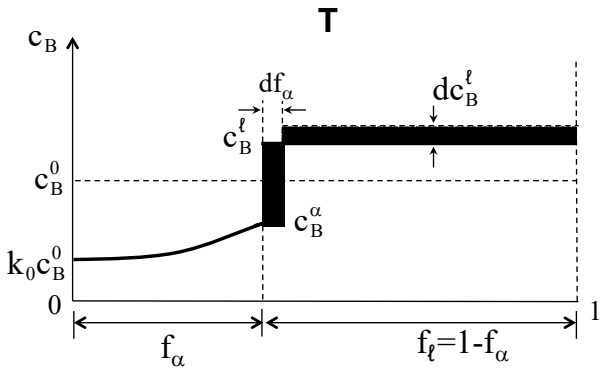


Fig.6.18- Composições das fases com o avanço infinitesimal da interface sólido-líquido.

Da definição do coeficiente de partição de soluto (equação 6.8), $dc_B^\alpha = k_0 dc_B^\ell$:

$$\frac{df_\alpha}{1 - f_\alpha} = \frac{dc_B^\alpha}{\left(1 - k_0\right) c_B^\alpha} \tag{6.10}$$

Integrando esta expressão, sendo que no início da solidificação f_α=0 e $c_B^{\alpha L} = k_0 c_B^0$, tem-se:

$$\int_0^{f_\alpha} \frac{df_\alpha}{1 - f_\alpha} = \int_{k_0 c_B^0}^{c_B^\alpha} \frac{dc_B^\alpha}{(1 - k_0) c_B^\alpha} \quad \Rightarrow \quad c_B^\alpha = k_0 c_B^0 (1 - f_\alpha)^{k_0 - 1} \tag{6.11}$$

onde c_B^α é a composição da fase α na interface sólido-líquido a uma dada temperatura. Esta expressão, denominada **equação de Scheil**, permite quantificar aproximadamente o perfil de composição de soluto no sólido formado para o caso de mistura perfeita no líquido e ausência de difusão no sólido. A composição da fase sólida aumenta quando a interface avança ao longo do molde. O valor de c_B^α como uma função da quantidade da fase sólida para k_0<1 é representado na Fig.6.19.

Observa-se na Fig.6.17 que a última porção de líquido a se solidificar tem uma fração molar de soluto maior que a concentração média da liga. Este fenômeno é denominado de **segregação**, que depende do processo de solidificação e do diagrama de fases da liga.

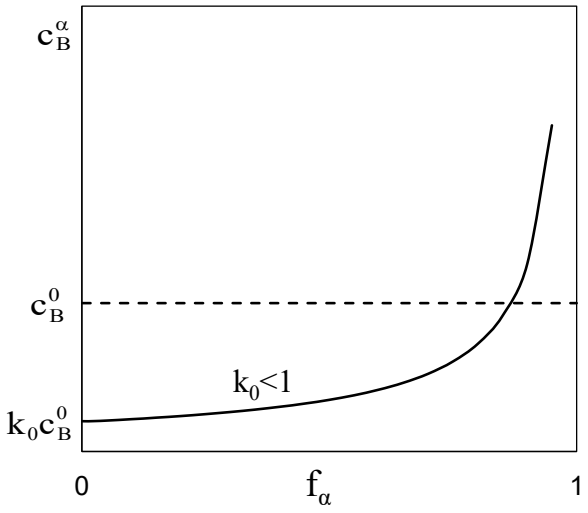


Fig.6.19- Composição da fase sólida (α) na interface sólido-líquido em função da quantidade da fase sólida.

c) Solidificação sem difusão no sólido e com difusão no líquido

Considere uma solidificação unidirecional com interface plana de uma liga metálica monofásica de composição química c_B^0, na situação em que o soluto rejeitado do sólido formado somente será transportado no líquido por difusão. Haverá um rápido acúmulo de soluto à frente do sólido e um correspondente aumento rápido na composição do sólido formado (não há difusão na fase sólida). Esse perfil de composição do soluto é conhecido como **transiente inicial**.

O primeiro sólido que se forma tem composição $c_B^{\alpha L} = k_0 c_B^0$ (Fig.6.17) e, como a difusão no líquido é limitada, ocorre um enriquecimento de soluto em uma camada de líquido à frente da interface. Durante o transiente inicial, essa camada se enriquecerá progressivamente até atingir um **estado estacionário**. Esse estado estacionário ocorrerá quando o sólido formado tiver a mesma composição inicial do líquido (c_B^0) e quando a temperatura da interface atingir o valor T_S (temperatura de fim de solidificação). O líquido adjacente ao sólido tem a composição c_B^0 / k_0, cujo valor diminui para c_B^0 quando se distancia da interface. Na Fig.6.20 são mostrados os perfis de composição do soluto a três diferentes temperaturas: T (T_L>T>T_S), T_S e abaixo de T_E.

Quando o estado estacionário é alcançado, o perfil de composição do líquido não muda, pois não existe posterior acúmulo de soluto no líquido à frente da interface, que simplesmente move-se com uma velocidade constante. Na temperatura eutética, ocorre a formação do eutético e a composição na interface aumenta rapidamente resultando no **transiente final**.

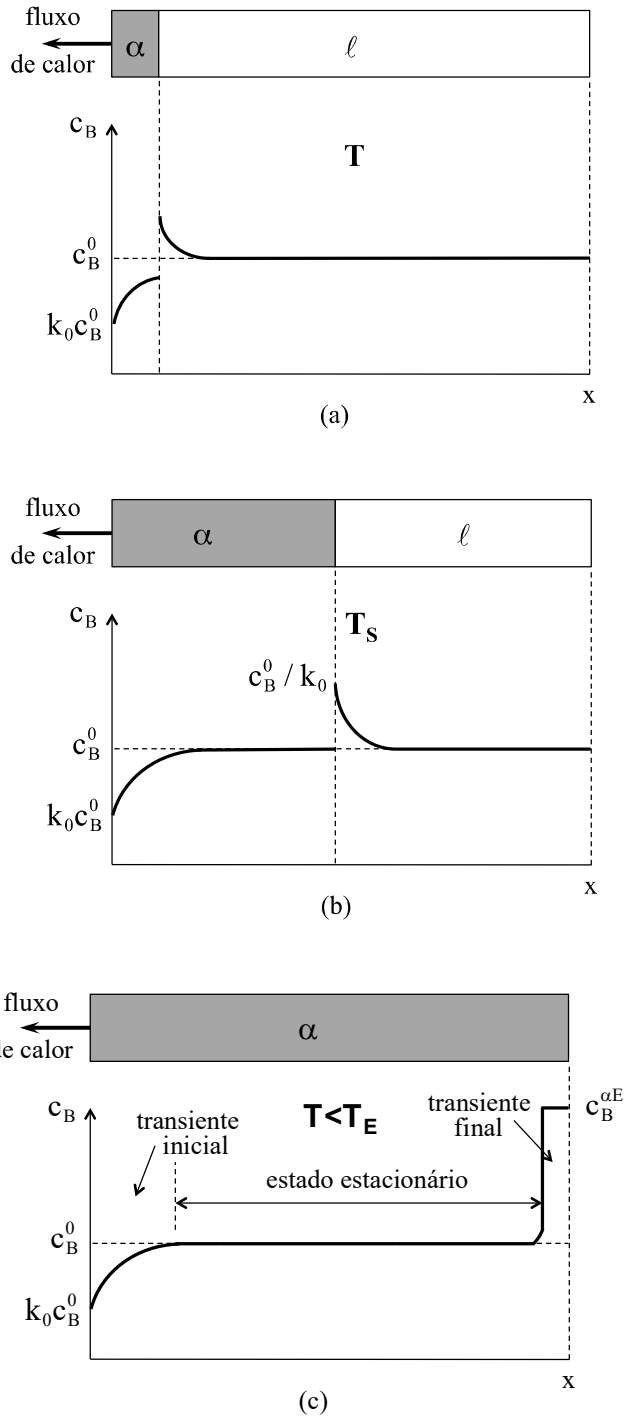


Fig.6.20- Perfil de composição: a) quando a temperatura da interface está entre T_L e T_S; b) na temperatura T_S, início do estado estacionário; c) na temperatura abaixo de T_E.

Observa-se na Fig.6.20 que a última porção de líquido a se solidificar tem uma fração molar (ou concentração) de soluto maior que a composição média da liga, ou seja, ocorre o fenômeno da **segregação**.

No regime estacionário a composição da fase sólida que está solidificando é c_B^0 e o perfil

de composição do líquido à frente da interface sólido-líquido não se altera com o tempo, enquanto a interface se move com uma velocidade constante, **v**.

É útil introduzir uma segunda coordenada espacial, X, que se move com a velocidade da interface na direção +x (Fig.6.21). Para essa a nova coordenada posicionada na interface (onde X=0), o perfil de composição do líquido, c_B^{ℓ}, à frente da interface não muda. As coordenadas estão relacionadas pela transformação de Galileu:

$$X = x - v\,t \tag{6.12}$$

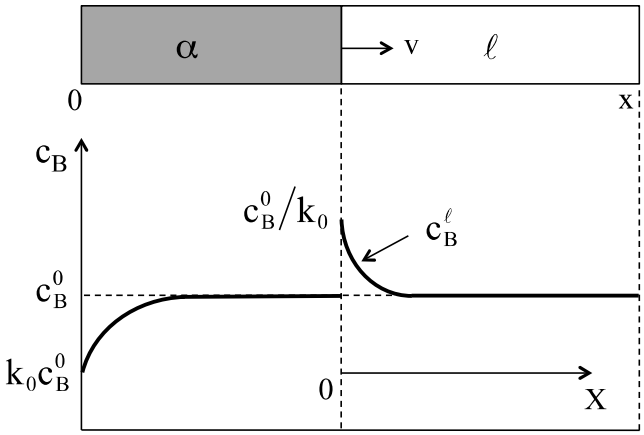


Fig.6.21- Perfil de composição na interface sólido-líquido durante a solidificação no estado estacionário. c_B^{ℓ} é a composição do líquido à frente da interface.

Qualquer mudança devido à difusão no líquido é compensada pelo fato de que a interface está avançada. Usando a 2ª lei de Fick (equação 4.26) referenciada na coordenada espacial ox, tem-se para a composição do líquido, $c_B^{\ell} = c_B^{\ell}(x,t)$:

$$D_{\ell}\frac{\partial^2 c_B^{\ell}}{\partial x^2} = \frac{\partial c_B^{\ell}}{\partial t} \tag{6.13}$$

onde D_ℓ é o coeficiente de difusão do soluto no líquido. Ao invés de usar nesta equação a concentração de soluto B (mol/m^3), faz-se o uso da composição da fase, porque a concentração de soluto B é proporcional à:

- ✓ fração molar de soluto (x_B), $c_B = x_B / V_M$ - V_M é o volume molar da fase;
- ✓ % em peso de soluto (%W_B), $c_B = (\rho \times \%W_B)/(100 \times M_B)$ - ρ é a densidade da fase e M_B é a massa atômica do soluto B.

A equação (6.13) pode ser expressa em termos da coordenada X usando a regra da cadeia:

$$\frac{\partial^2 c_B^{\ell}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 c_B^{\ell}}{\partial X^2} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial c_B^{\ell}}{\partial t}\right)_x = \left(\frac{\partial c_B^{\ell}}{\partial X}\right)\left(\frac{\partial X}{\partial t}\right)_x = -v\left(\frac{\partial c_B^{\ell}}{\partial X}\right)$$

$$\frac{\partial^2 c_B^\ell}{\partial X^2}+\frac{v}{D_\ell}\frac{\partial c_B^\ell}{\partial X}=0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2 c_B^\ell}{dX^2}+\frac{v}{D_\ell}\frac{dc_B^\ell}{dX}=0 \quad \text{para } X\geq 0 \tag{6.14}$$

A solução geral desta equação diferencial é:

$$c_B^\ell = K_1 + K_2 \exp\left(K_3 X\right) \quad \text{para } X\geq 0 \tag{6.15}$$

onde K_1, K_2 e K_3 são constantes. Calculando a derivada primeira e segunda de c_B^ℓ em relação a X e substituindo os resultados na equação (6.14), tem-se:

$$\frac{dc_B^\ell}{dX}=K_3K_2\exp\left(K_3X\right) \quad \text{e} \quad \frac{d^2c_B^\ell}{dX^2}=\left(K_3\right)^2K_2\exp\left(K_3X\right)$$

$$\left(K_3\right)^2K_2\exp\left(K_3X\right)+\frac{v}{D_\ell}K_3K_2\exp\left(K_3X\right)=0 \quad \Rightarrow \quad K_3=-\frac{v}{D_\ell} \tag{6.16}$$

A equação (6.15) torna-se:

$$c_B^\ell = K_1 + K_2 \exp\left(-\frac{v}{D_\ell}X\right) \quad \text{para } X\geq 0 \tag{6.17}$$

Aplicando a condição de contorno: $X\rightarrow\infty$, $c_B^\ell = c_B^0$ (Fig.6.21), tem-se:

$$c_B^0 = K_1 + K_2 \exp\left(-\frac{v}{D_\ell}\infty\right) \quad \Rightarrow \quad K_1 = c_B^0 \tag{6.18}$$

Assim, a equação (6.17) torna-se:

$$c_B^\ell = c_B^0 + K_2 \exp\left(-\frac{v}{D_\ell}X\right) \quad \text{para } X\geq 0 \tag{6.19}$$

No estado estacionário, a massa de soluto que entra no líquido na interface (X=0) que avança com a velocidade **v** é igual à massa de soluto rejeitada do sólido. O fluxo de soluto entrando através da interface no líquido pode ser calculado da 1ª lei de Fick (equação 4.4):

$$J=-D_\ell\left(\frac{dc_B^\ell}{dX}\right)_{X=0} \tag{6.20}$$

O gradiente de composição em X=0 pode ser calculado da equação (6.19):

$$\left(\frac{dc_B^\ell}{dX}\right)_{X=0}=-\frac{v}{D_\ell}K_2 \quad \Rightarrow \quad J=vK_2 \tag{6.21}$$

No intervalo de tempo **dt**, a interface move-se de dx=vdt e gera um volume dV=Avdt, onde A é a área da interface. A quantidade de átomos rejeitados pelo sólido é igual a $[c_B^0/k_0 - c_B^0]Av\,dt$, onde c_B^0/k_0 e c_B^0 são as composições do líquido e do sólido em equilíbrio na interface, respectivamente. A quantidade de átomos rejeitados pelo sólido por unidade de área e por unidade de tempo é igual ao fluxo de soluto através da interface para o

líquido:

$$\left(\frac{c_B^0}{k_0} - c_B^0\right) v = J = vK_2 \quad \Rightarrow \quad K_2 = \left(\frac{c_B^0}{k_0} - c_B^0\right) \tag{6.22}$$

Logo, a composição no líquido à frente da interface é:

$$c_B^{\ell} = c_B^0 \left[1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{X}{D_{\ell}/v}\right)\right] \quad \text{para } X \geq 0 \tag{6.23}$$

onde c_B^{ℓ} decresce exponencialmente de c_B^0/k_0 em X=0 na interface para c_B^0 a grandes distâncias da interface. O perfil de composição tem uma **largura característica D_{ℓ}/v**, que é uma medida da largura da região do líquido que é enriquecida pelo soluto. A difusividade no líquido é da ordem de $10^{-9}m^2/s$: para taxas de solidificação lentas (v≈10μm/s), tem-se $D_{\ell}/v \approx 0{,}1mm$ e para taxas de solidificação rápidas (v≈1mm/s), tem-se $D_{\ell}/v \approx 1\mu m$.

d) Solidificação dendrítica em ligas metálicas

Nos itens anteriores, considerou-se o processo de solidificação de ligas monofásicas em que a interface de crescimento é plana. Contudo a solidificação dendrítica é um fenômeno comum em muitos sistemas metálicos. Nesse caso, o super-resfriamento que fornece a força motriz para o crescimento dendrítico é normalmente diferente do super-resfriamento térmico e é chamado de **super-resfriamento constitucional**. O super-resfriamento constitucional ocorre quando um sólido se solidifica com uma composição diferente daquela do líquido do qual ele se forma. A presença de uma zona de super-resfriamento do líquido à frente da interface sólido-líquido macroscopicamente plana torna-a instável e uma interface com morfologia celular ou dendrítica se desenvolve.

Considerando o caso em que o soluto rejeitado do sólido somente será transportado no líquido à frente da interface sólido-líquido por difusão, ocorre um acúmulo de soluto à frente da interface a uma distância dada aproximadamente por D_{ℓ}/v (Fig.6.22). Quando o soluto difunde gradualmente à frente da interface, a composição do líquido não é uniforme, sendo mais alta na interface (c_B^0/k_0) e diminuindo ao valor da composição da liga, c_B^0 (Fig.6.22b). Assim, a temperatura *liquidus* (T_{ℓ}: a temperatura na qual a solidificação inicia) no líquido também não será uniforme (baixa na interface e aumentado para um valor constante), como mostrado na Fig.6.22c.

Por outro lado, no líquido há um perfil real de temperatura crescente a partir da temperatura T_S da interface. Se a temperatura real no líquido (T_r) está localmente abaixo da temperatura T_{ℓ}, o líquido estará super-resfriado, como mostrado na Fig.6.22c. No caso dos

metais puros, em que a temperatura *liquidus* é constante, um gradiente negativo de temperatura é requerido para alcançar o super-resfriamento. No caso das ligas metálicas, contudo, o super-resfriamento é alcançado próximo à interface mesmo quando existe um gradiente positivo de temperatura no líquido, devido ao **super-resfriamento constitucional**.

O tipo de instabilidade que ocorre na frente de solidificação depende do valor do super-resfriamento constitucional (SRC). Essas instabilidades, por ordem crescente do SRC, são denominadas: planar, celular e dendrítica. O aumento do grau de SRC favorece instabilidades de maior ordem, com surgimento de braços secundários que caracterizam as redes dendríticas.

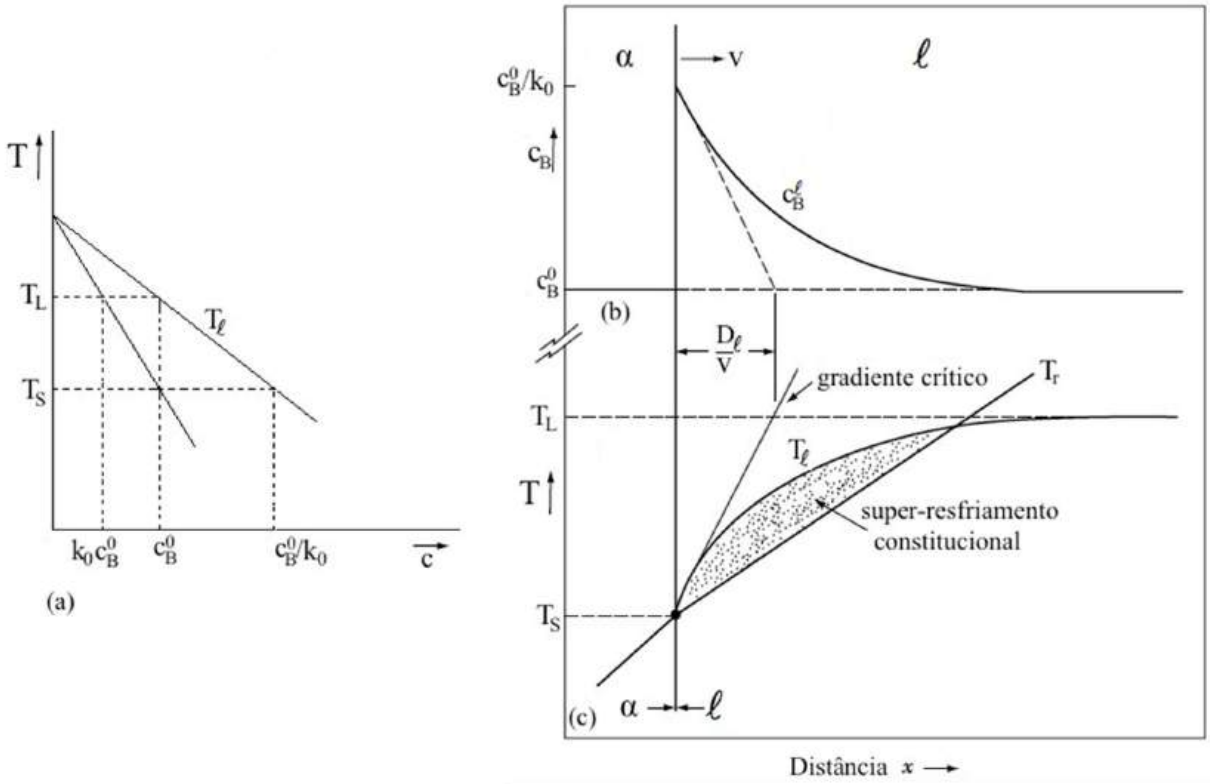


Fig.6.22- Origem do super-resfriamento à frente da interface de solidificação plana: a) diagrama de fases simplificado; b) perfil de composição através da interface durante a solidificação no estado estacionário; c) temperatura do líquido à frente da interface que segue a curva liquidus (T_ℓ) e a temperatura real do líquido (T_r). Adaptada da Ref. 6.4.

Para impedir o super-resfriamento constitucional e manter a interface na forma plana é necessário que o gradiente do perfil real de temperatura no líquido, $(\partial T_r/\partial X)_{X=0}=(\partial T/\partial X)_{X=0}$, seja maior ou igual ao gradiente do perfil de temperatura *liquidus*, $(\partial T_\ell/\partial X)_{X=0}$, junto a essa interface:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{X=0} \geq \left(\frac{\partial T_\ell}{\partial X}\right)_{X=0} \tag{6.24}$$

Usando a regra da cadeia:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{X=0} \geq \left(\frac{\partial T_\ell}{\partial c_B^\ell}\right)\left(\frac{\partial c_B^\ell}{\partial X}\right)_{X=0} \tag{6.25}$$

onde $\left(\frac{\partial T_\ell}{\partial c_B^\ell}\right)$ é a inclinação da curva liquidus no diagrama de fases. O valor de $\left(\frac{\partial c_B^\ell}{\partial X}\right)_{X=0}$ pode ser avaliado da equação (6.22):

$$\left(\frac{c_B^0}{k_0} - c_B^0\right)v = J = -D_\ell\left(\frac{\partial c_B^\ell}{\partial X}\right)_{X=0}$$

$$\left(\frac{\partial c_B^\ell}{\partial X}\right)_{X=0} = \frac{\left(k_0 c_B^0 - c_B^0\right)v}{D_\ell\, k_0} \tag{6.26}$$

Substituindo a expressão de $\left(\frac{\partial c_B^\ell}{\partial X}\right)_{X=0}$ na equação (6.25), tem-se:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{X=0} \geq \frac{c_B^0}{D_\ell / v}\frac{\left(k_0 - 1\right)}{k_0}\left(\frac{\partial T_\ell}{\partial c_B^\ell}\right)_{X=0}$$

O gradiente de temperatura crítico requerido para manter a interface plana é dada por:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{cr} = \frac{c_B^0}{D_\ell / v}\frac{\left(k_0 - 1\right)}{k_0}\left(\frac{\partial T_\ell}{\partial c_B^\ell}\right)_{X=0} \tag{6.27}$$

onde $(\partial T/\partial X)_{cr}$ é o gradiente de temperatura crítico. Se o gradiente de temperatura no líquido é menor que o valor crítico, a interface plana torna-se instável e observa-se o crescimento celular ou dendrítico, dependendo do valor do super-resfriamento constitucional. O gradiente de temperatura crítico pode ser estimado usando a Fig.6.22 e o valor da espessura da profundidade de difusão (equivalente à largura característica do perfil de composição), D_ℓ/v:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{cr} \approx \frac{T_L - T_S}{D_\ell / v} \tag{6.28}$$

A presença de uma zona de super-resfriamento no líquido à frente da interface sólido-líquido macroscopicamente plana torna-a instável e uma interface com morfologia celular se desenvolve. A interface cresce localmente de pontos em sua superfície para o líquido, formando células com formato de domo ou abaulado (Fig.6.23a). Na Fig.6.23b-c é mostrada a microestrutura transversal e longitudinal com morfologia celular da liga Sn-5,5% em peso de Sb solidificada unidirecionalmente. Os átomos de soluto são segregados nas paredes das células. Quando o super-resfriamento constitucional é mais forte a morfologia muda de celular para dendrítica. Na Fig.6.24 é mostrada a microestrutura que resulta da solidificação

unidirecional da liga Al-11Cu-0,85Mg (% em peso), seção longitudinal e transversal.

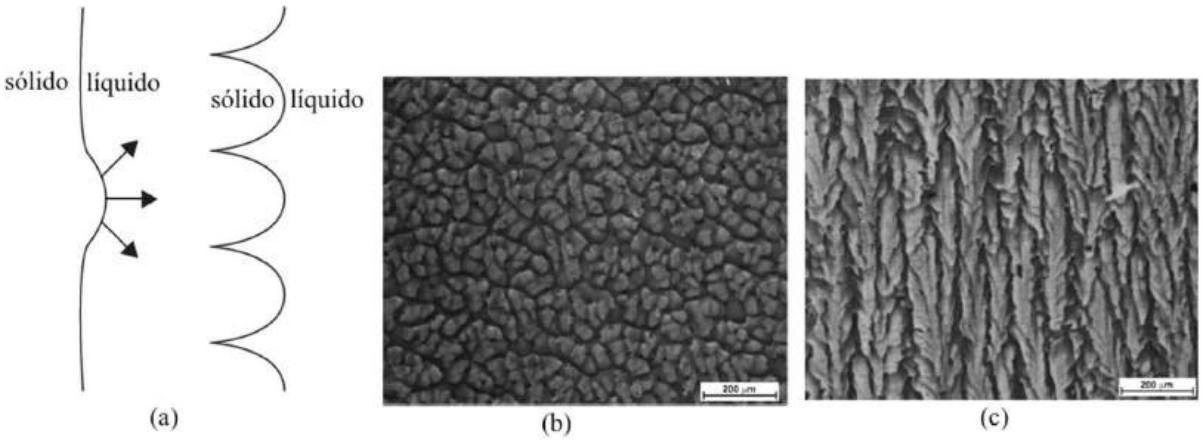


Fig.6.23- a) Ilustração da interface plana tornando-se instável e o desenvolvimento da morfologia celular. Estrutura celular formada na liga Sn-5,5% em peso de Sb: b) imagem transversal; c) imagem longitudinal. Ref. 6.6.

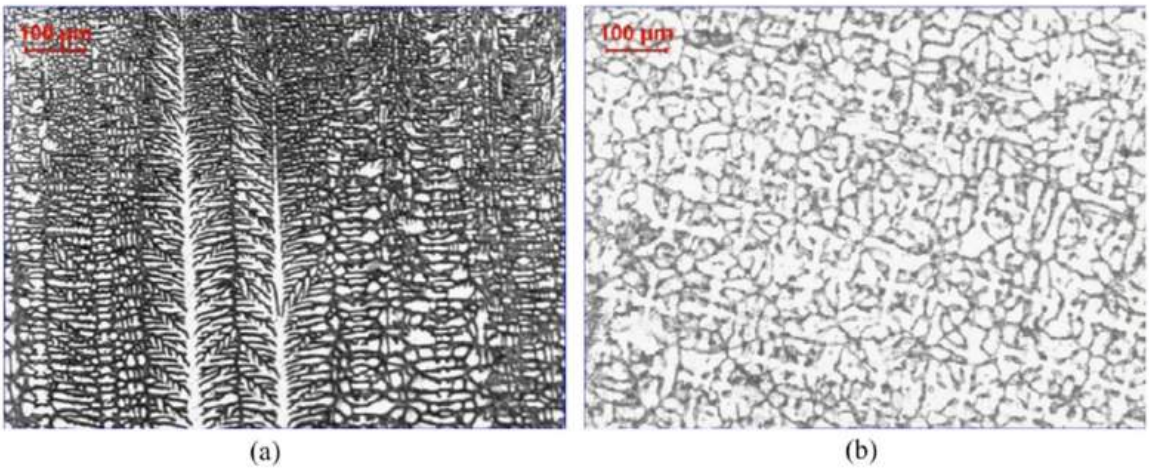


Fig.6.24- Microestrutura dendrítica da liga Al-11Cu-0,85Mg (% em peso): a) seção longitudinal; b) seção transversal. Ref. 6.7.

e) Fusão zonal. Purificação de metais

A fusão zonal inclui processos usados na produção de metais purificados (com baixas concentrações de impurezas/solutos), bem como de monocristais de alta grau de pureza usados na confecção de dispositivos semicondutores e circuitos integrados. A técnica consiste em se produzir uma pequena zona líquida em um material e movimentá-la lentamente ao longo deste, produzindo uma redistribuição do soluto no material (Fig.6.25). O soluto é deslocado para a extremidade da barra, produzindo um material mais puro no restante do comprimento da barra. A eficiência do processo de purificação por fusão zonal depende de uma série de parâmetros, tais como: tamanho da zona líquida, velocidade de deslocamento,

número de passadas e do coeficiente de partição do soluto (k_0).

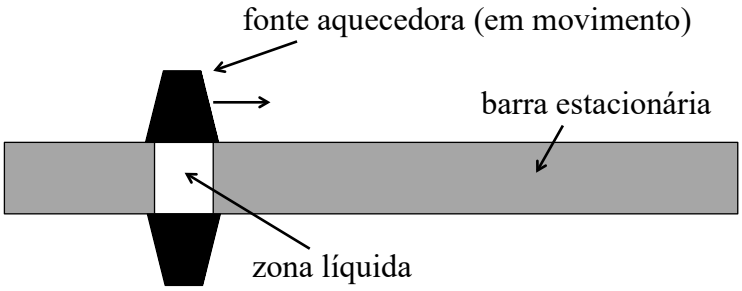


Fig.6.25- Esquema de fusão zonal horizontal com uma zona líquida.

Ao observar as Fig.6.17c, verifica-se que a solidificação normal e unidirecional provoca a purificação em uma parte da barra submetida ao processo, enquanto a extremidade impura tem que ser eliminada antes de cada nova etapa do processo. Já na técnica de fusão zonal, ao invés da fusão completa da barra, somente uma pequena zona líquida é gerada e deslocada lentamente através da barra pelo movimento da zona de aquecimento ou pelo movimento da própria barra.

O soluto rejeitado é acumulado nessa zona líquida e fica localizado na extremidade da barra ($k_0<1$, na extremidade direita). Essa zona líquida pode ser passada repetidas vezes ao longo da barra, provocando um grau de purificação crescente até que um perfil limite de concentração de soluto seja alcançado. Somente no final do processo, após várias passadas da zona líquida, é que a extremidade rica em impurezas é descartada, preservando somente a região purificada, como ilustrado na Fig.6.26.

A zona fundida é limitada por duas interfaces sólido-líquido: uma interface de fusão e uma interface de solidificação. A zona líquida é capaz de redistribuir as impurezas, principalmente devido ao fenômeno que ocorre na interface de solidificação. Na interface de solidificação a concentração de soluto no sólido recém solidificado difere da concentração do líquido.

A **solidificação unidirecional** tem aplicações industriais importantes, tais como: crescimento de monocristais de lâminas de turbinas de motores a jato e crescimento de cristais para lasers.

Exemplo 6.1

Uma barra de Al é contaminada com Cu a uma concentração (% em peso) de 4 vezes o limite aceitável. Ela é purificada por solidificação unidirecional, com uma interface de crescimento

plana e com mistura perfeita no líquido. O diagrama de fases binário Al-Cu é mostrado na Fig.6.27. Estime a fração da barra que terá uma pureza aceitável.

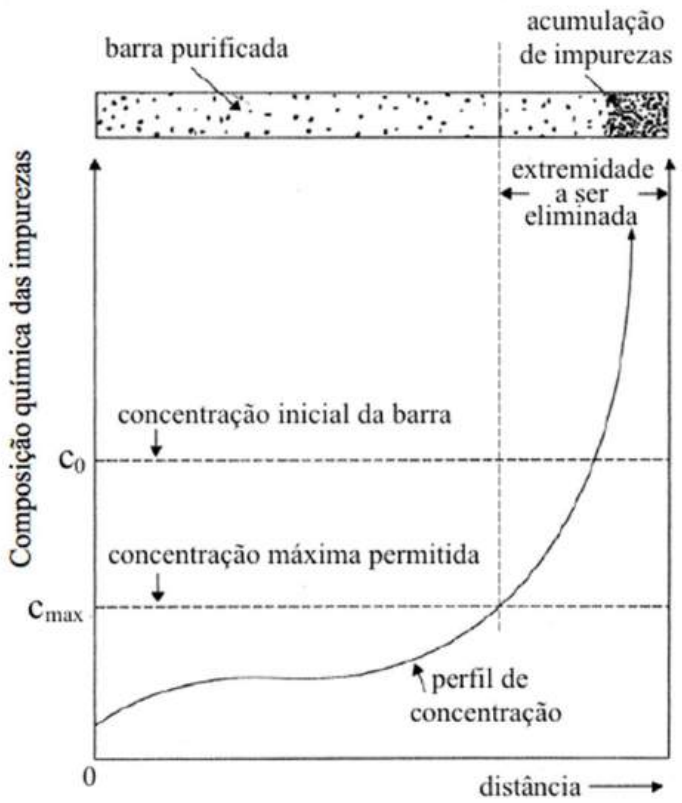


Fig.6.26- Perfil esquemático de distribuição de uma impureza após a fusão zonal. Ref. 6.8.

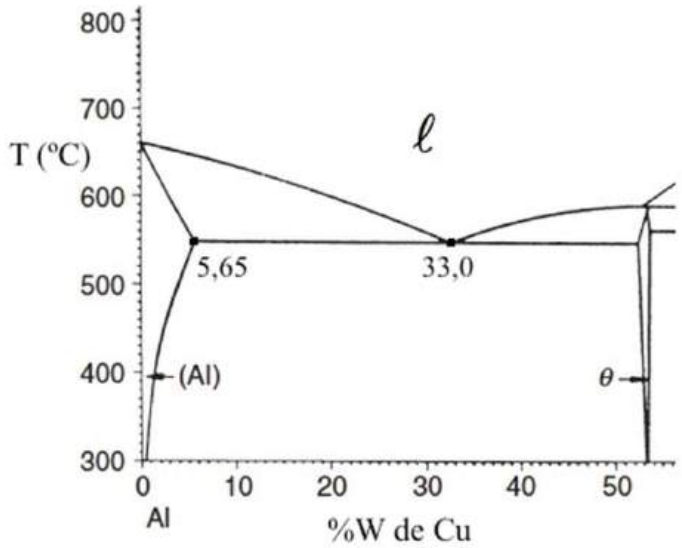


Fig.6.27- Parte rica em Al do diagrama Al-Cu. Adaptada da Ref. 6.9.

O diagrama de fases permite estimar o valor do coeficiente de partição do Cu: $k_0 \approx 5,65/33 = 0,17$, supondo que as curvas liquidus e solidus são aproximadamente retilíneas.

Usando a equação de Scheil (6.11), pode-se determinar a fração de sólido cuja composição é menor que o valor aceitável c_{Cu}^{α} $\left(c_{Cu}^{0} = 4c_{Cu}^{\alpha}\right)$*:*

$$c_{Cu}^{\alpha} = k_0\left(c_{Cu}^{0}\right)\left(1 - f_{\alpha}\right)^{k_0 - 1}$$

$$\frac{c_{Cu}^{\alpha}}{c_{Cu}^{0}} = k_0\left(1 - f_{\alpha}\right)^{k_0 - 1} \Rightarrow 0{,}25 = 0{,}17\left(1 - f_{\alpha}\right)^{-0{,}83}$$

$$f_{\alpha} = 0{,}37$$

Se a barra tiver 100cm de comprimento, 37cm de barra terá uma composição menor ou igual ao valor aceitável.

f) Microssegregação

Se uma interface plana de solidificação se move ao longo de uma barra, o soluto concentrado no líquido será varrido para o fim da barra. Essa segregação de soluto em escala macroscópica é denominada de **macrossegregação**.

É também importante considerar o que acontece com o soluto quando ocorre o crescimento dendrítico. O soluto é rejeitado de todas as frentes de solidificação e será aprisionado entre os ramos dendríticos. Isso leva a variações de composição no sólido final na escala do espaçamento do ramo dendrítico, que é denominada de **microssegregação**. Na Fig.6.28 é mostrada a microestrutura e a microssegregação que resulta da solidificação de uma liga de 70Cu-30Ni (% em peso). As áreas claras, que têm se solidificado primeiro, são mais ricas em Ni comparadas com as camadas externas que se solidificam progressivamente a temperaturas mais baixas. O líquido rico em Cu tem sido aprisionado entre os ramos dendríticos antes de solidificar.

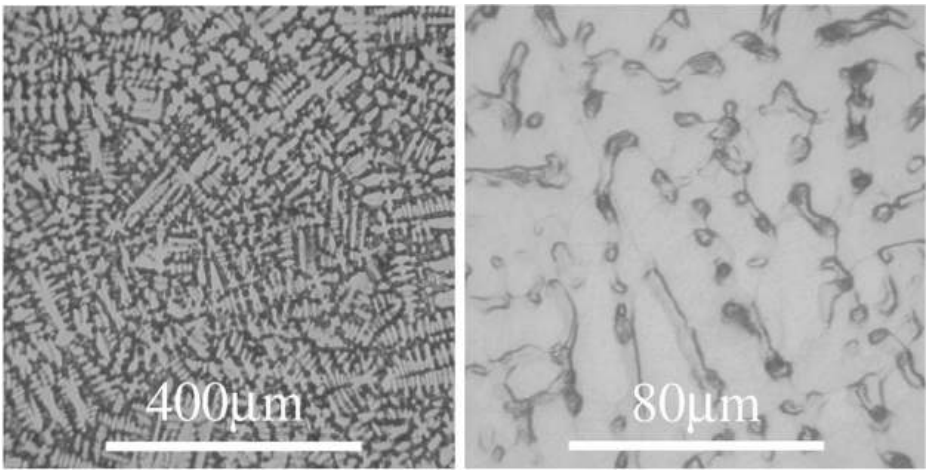


Fig.6.28- Liga 70Cu-Ni (% em peso). Estrutura dendrítica com microssegregação: áreas claras são mais ricas em Ni e as áreas escuras têm baixo teor de Ni. Ref. 6.10.

Microssegregação em ligas solidificadas pode ser um problema, porque a variações de composição pode resultar em variações em propriedades mecânicas, elétricas e químicas. Os efeitos podem ser reduzidos pelo **tratamento térmico de homogeneização**, como descrito no item 4.3.5a.

6.5.3 Solidificação de ligas eutéticas

A transformação eutética em sistemas binários se caracteriza pelo crescimento simultâneo de duas fases sólidas a partir do líquido, que se encontra a uma temperatura menor que a temperatura de fusão dos componentes que compõem o sistema: $\ell \rightarrow \alpha+\beta$ (Fig.6.29).

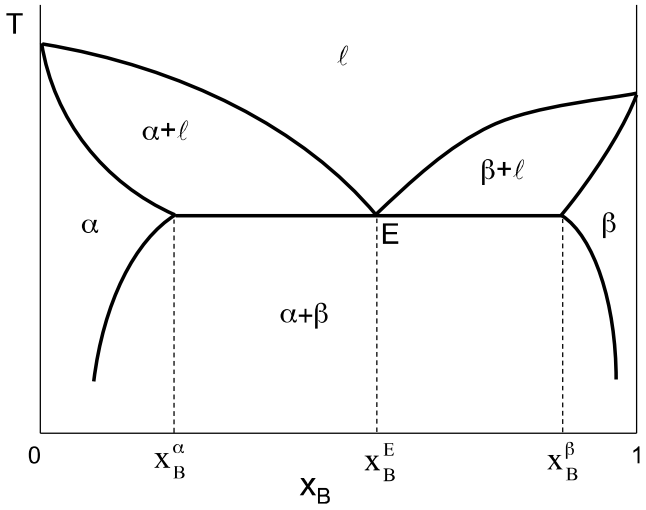


Fig.6.29- Diagrama binário eutético com componentes A e B.

Na temperatura eutética há o equilíbrio de três fases: líquida com fração molar x_B^E, fase α com fração x_B^α e a fase β com fração x_B^β. No resfriamento de equilíbrio, a transformação eutética ocorre à temperatura constante (temperatura eutética) por meio da nucleação da fase α ou da fase β.

A solidificação de uma liga eutética envolve a nucleação e crescimento simultâneo de duas fases. A microestrutura dos eutéticos binários têm sido classificadas em dois grupos, com base na entropia de fusão das fases participantes: eutético regular e eutético irregular.

No **eutético regular**, as duas fases solidificam simultaneamente a partir do líquido de forma cooperativa, com cada fase participando no desenvolvimento dos campos de difusão local ao longo de suas interfaces sólido-líquido comuns. A microestrutura observada nos eutéticos regulares é tipicamente lamelar ou fibrosa e ambas as **fases apresentam baixa entropia de fusão**, crescendo com interfaces rugosas ou difusas, que vão resultar em

estruturas regulares. Quando a fração volumétrica das fases é similar, forma-se a microestrutura lamelar, caracterizada por apresentar as fases em forma de placas (lamelas) crescendo lado a lado (Fig.6.30a e Fig.6.31). Um exemplo dessa morfologia ocorre no sistema Pb-Sn. Se as frações volumétricas das fases são distintas, há uma tendência de formação da microestrutura fibrosa, onde a fase de menor fração volumétrica cresce sob a forma de fibras envolvidas pela fase matriz, de maior fração volumétrica (Fig.6.30b e Fig.6.32).

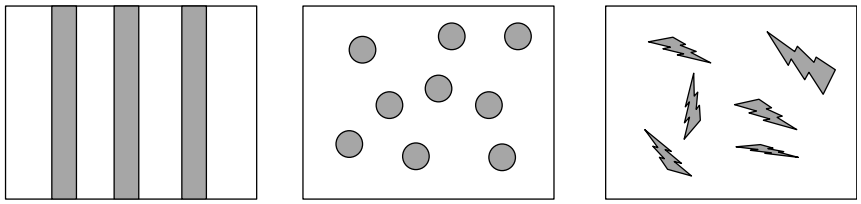


Fig.6.30- Microestrutura eutética: a) regular lamelar; b) regular fibrosa; c) irregular

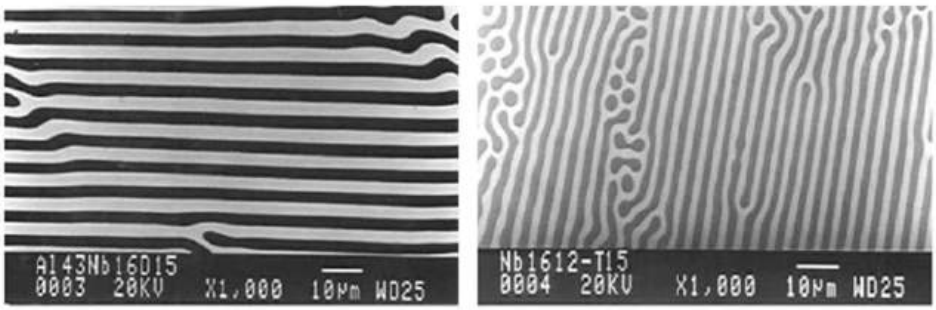


Fig.6.31- Microestrutura lamelar em liga eutética NiAl–NiAlNb: a) seção longitudinal; b) seção transversal. Ref. 6.11.

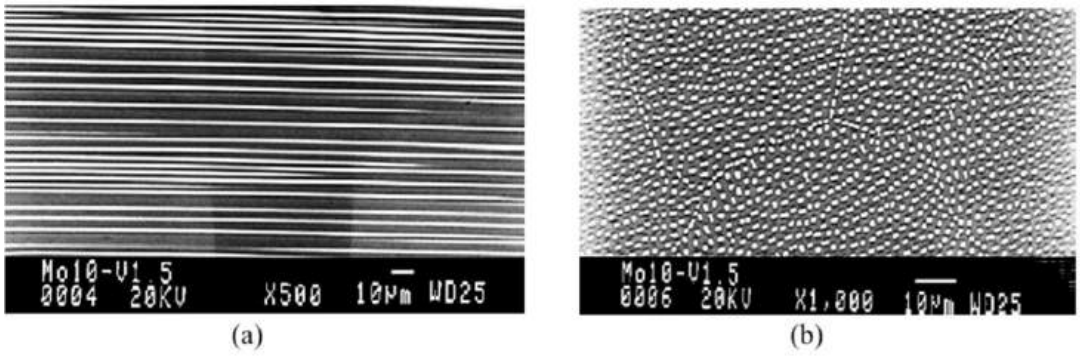


Fig.6.32- Microestrutura fibrosa em liga eutética NiAl-Mo: a) seção longitudinal; b) seção transversal. Ref. 6.12.

O **eutético irregular** se forma quando uma ou ambas as fases do sólido cristalino eutético tem uma **elevada entropia de fusão**. A microestrutura apresenta basicamente orientações ao acaso das duas fases que constituem o eutético (Fig.6.30c). Na Fig.6.33 é mostrada a

microestrutura eutética irregular da liga Al-6,7Si (% em peso). Ela é formada basicamente por dendritas de α-Al (fase clara proeutética) e por um eutético binário Al-Si entre os ramos dendríticos contendo Si acicular (fase escura). O sistema Al-Si forma um eutético com composição de 12,5% em peso de Si a 577ºC, sendo que a fase α-Al tem 1,65%Si e a outra fase é virtualmente Si puro. Esta estrutura irregular está relacionada à grande diferença entre os pontos de fusão entre os componentes (660,3ºC para o Al e 1410ºC para o Si) e à grande diferença na entropia de fusão de ambos os componentes ($11,5 Jmol^{-1}K^{-1}$ para o Al e $30 Jmol^{-1}K^{-1}$ para o Si).

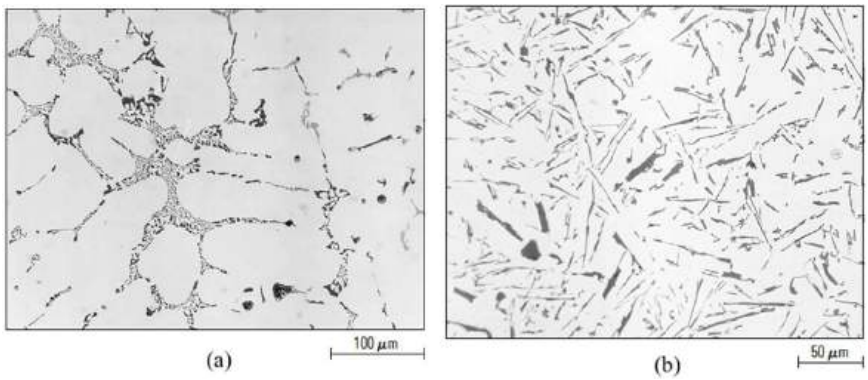


Fig.6.33- a) Microestrutura da liga Al-6,7Si (% em peso); b) ampliação da região eutética acicular ou irregular. Ref. 6.13.

A formação da microestrutura eutética ocorre pela nucleação de uma das fases por meio de um super-resfriamento. Supondo a formação da estrutura lamelar, representada na Fig.6.34, a formação de uma lamela da fase α implica na rejeição de átomos de soluto (B) para o líquido (Fig.6.34a). Quando o conteúdo de B no líquido circunvizinho à lamela da fase α atinge um valor elevado, ocorre a nucleação de duas lamelas da fase β adjacentes à fase α. O crescimento das lamelas de β consume átomos de B do líquido circunvizinho, diminuindo o teor de B no líquido e favorecendo a nucleação da fase α (Fig.6.34b). O crescimento das lamelas ocorre de forma uniforme por **difusão a curta distância dos componentes A e B** através do líquido (Fig.6.34c).

Nos casos de ligas de composição **hipoeutética** ou **hipereutética**, o processo de solidificação inicia com a formação da fase primária ou proeutética. Considerando uma liga de composição menor que a eutética ($x_B^0 < x_B^E$, Fig.6.35), a solidificação inicia com a formação de dendritas primárias da fase α, a uma temperatura próxima a T_1. Com o crescimento ou espessamento das dendritas, o soluto B é rejeitado para o líquido até que sua composição alcance o valor eutético, x_B^E, e o eutético se forma (Fig.6.35). As dendritas irão

apresentar diferenças de composição de sua superfície ao centro, porque não haverá tempo para que a difusão no estado sólido elimine os gradientes de concentração.

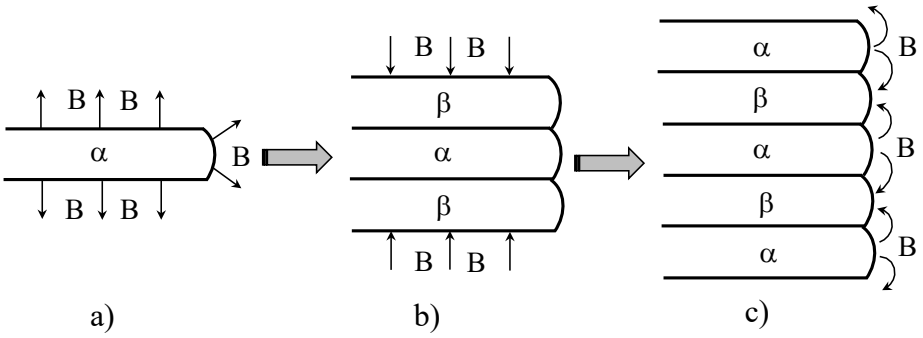


Fig.6.34- Crescimento de lamelas durante a solidificação de uma liga eutética binária. Adaptada da Ref. 6.9.

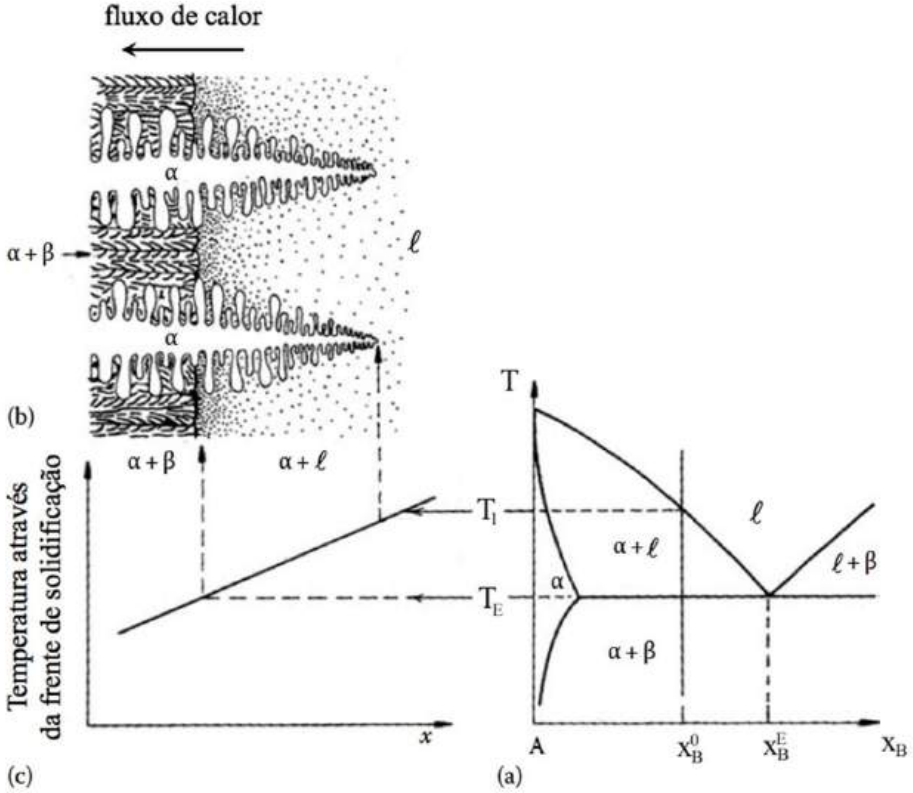


Fig.6.35- Solidificação de uma liga hipoeutética sob um gradiente de temperatura: a) composição da liga em relação ao diagrama de fases; b) representação esquemática da estrutura; c) variação da temperatura através da frente de solidificação. Adaptada da Ref. 6.4.

6.5.4 Solidificação de ligas peritéticas

Parte de um diagrama de fases binário apresentando uma reação peritética é mostrado na Fig.6.36, com a reação no resfriamento dada por: $\ell+\beta\rightarrow\alpha$. O termo composição peritética é usado para se referir à composição x_B^P (fração molar de B) da fase sólida α à temperatura peritética (T_P). Embora as estruturas decorrentes das transformações eutética e peritética

sejam ambas constituídas de duas fases, α e β, suas microestruturas são completamente diferentes. Os eutéticos são constituídos de duas fases que se formam simultaneamente a partir do líquido e em proporções dadas pelo equilíbrio de fases. Por outro lado, os peritéticos consistem em dendritas de uma fase primária em uma matriz de uma segunda fase, sendo que as duas fases foram formadas em sequência a partir do líquido.

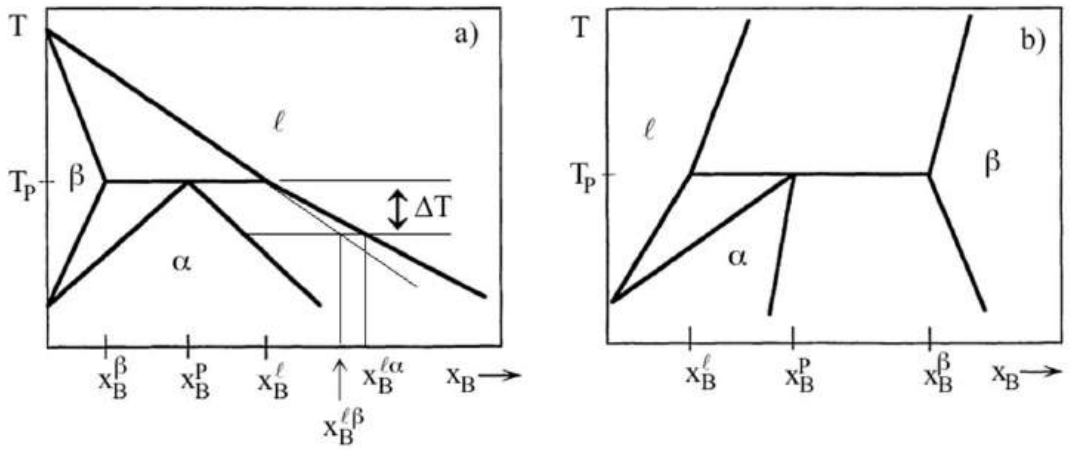


Fig.6.36- Diagramas de fases peritéticos esquemáticos mostrando a composição do líquido x_B^ℓ e da fase primária x_B^β, que reagem para formar a fase peritética α de composição x_B^P: a) $k_0<1$; b) $k_0>1$. Adaptada da Ref. 6.14.

Na solidificação de uma liga com composição peritética (x_B^P) em condições de equilíbrio (Fig.6.36a), a fase β primária forma-se abaixo da curva *liquidus*. A solidificação da fase β continua até a temperatura peritética T_P ser atingida, abaixo da qual a nucleação de α é esperada. A três fases (α, β e ℓ) estão em equilíbrio local à temperatura T_P até a reação ser completada, resultando em 100% da fase α.

A formação de microestruturas peritéticas pode ocorrer por meio de dois mecanismos:

- ✓ reação peritética: ocorre quando as fases β e líquido estão em contato (Fig.6.37a);
- ✓ transformação peritética: neste caso a fase líquida e a fase sólida β estão isoladas pela fase α. Esse mecanismo ocorre por difusão através da fase secundária α (Fig.6.37b).

Após **reação peritética** ocorrer, a fase α formada irá envolver a fase primária β. Como o líquido fica sem acesso à fase β, a dissolução de β, que é parte da reação peritética, é paralisada e a **transformação peritética** ocorrerá. A reação peritética só pode ocorrer se há contato entre a fase β e o líquido. Durante essa reação, a fase β reage com o líquido para formar a fase α na interface entre ambas. Para que a reação se complete, toda a fase β deve reagir com o líquido, formando a fase α. O termo transformação peritética é usado para

descrever um mecanismo baseado na difusão de longo alcance através das interfaces α/β e α/ℓ (Fig.6.37b).

Sob um super-resfriamento ΔT abaixo da temperatura peritética, o líquido em equilíbrio com a fase α ($x_B^{\ell\alpha}$) contém mais átomos de B que o líquido em contato com a fase β ($x_B^{\ell\beta}$) (Fig.6.36a). Portanto, a difusão de átomos de B no líquido é esperada à frente da fase α em direção e sentido da fase β, devido à diferença de composição $x_B^{\ell\alpha} - x_B^{\ell\beta}$. O crescimento de α é acompanhado pela difusão reversa de átomos de A.

A simples observação de uma microestrutura final não deixa claro por qual mecanismo a fase secundária α foi formada, mas um super-resfriamento é sempre necessário. Em geral, uma variedade de microestruturas pode ser obtida a partir da solidificação peritética, dependendo principalmente da razão entre o gradiente térmico e a velocidade de solidificação, bem como das condições de nucleação. As estruturas peritéticas possíveis incluem: frente plana, celular, bandas, lamelas (Fig.6.38) e estruturas celulares-dendríticas.

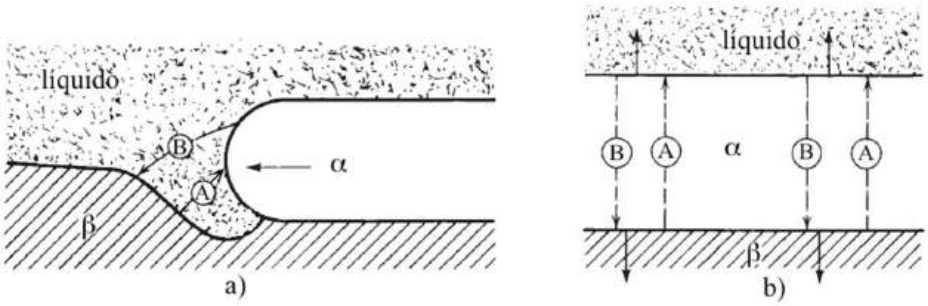


Fig.6.37- a) Crescimento lateral de uma camada de α ao longo da interface β-líquido durante a reação peritética por difusão no líquido; b) Espessamento da camada de α por difusão no estado sólido durante a transformação peritética. Adaptada da Ref. 6.15.

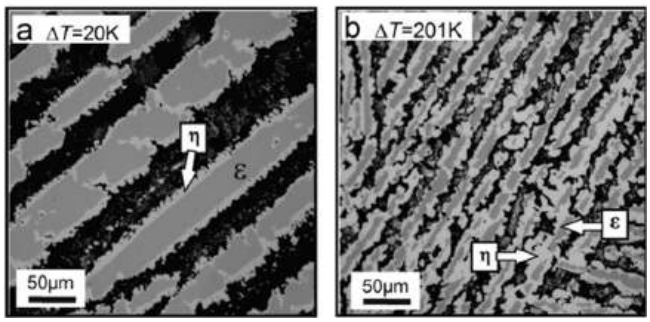


Fig.6.38- Liga Cu-70Sn (% em peso): a) estrutura lamelar grosseira - ΔT=20K; b) estrutura lamelar refinada - ΔT=201K. ΔT–super-resfriamento; η - fase peritética; ε – fase primária; região escura - mistura de η e Sn. Ref. 6.16.

Considere uma liga de composição x_B^0, como mostrado na Fig.6.39, sob um resfriamento fora do equilíbrio. Quando se atinge a região de coexistência de $\beta+\ell$, os cristais de β nucleiam

no líquido e crescem dendriticamente. Essas dendritas irão apresentar diferenças de composição de sua superfície ao centro, porque não haverá tempo para a difusão no estado sólido eliminar gradientes de concentração. Se não há difusão nas dendritas, a composição do líquido pode alcançar o ponto **c** e, em posterior resfriamento, o líquido reage com a fase β para produzir a fase α nas superfícies das ramificações dendríticas. Contudo, as dendritas β são efetivamente isoladas de reação adicional e são retidas a baixas temperaturas. Enquanto isso a fase α continua a precipitar do líquido com composições que seguem a linha **bd**. Novamente, se não existe difusão no sólido, o líquido finalmente alcançará o composição eutética (**e**) e se solidifica como um eutético α+γ. A microestrutura final solidificada consistirá em núcleos de dendritas circundadas por uma camada de α e ilhas do eutético α+γ.

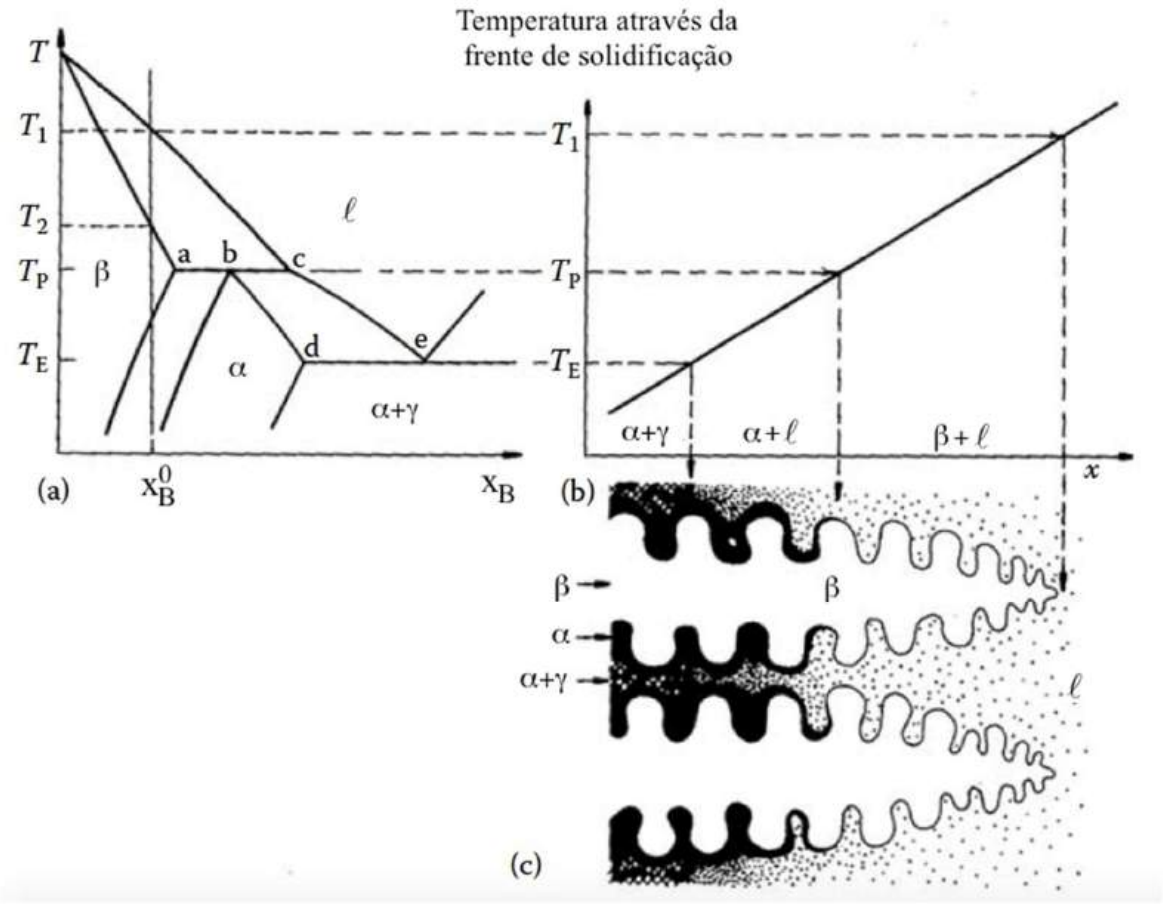


Fig.6.39- Solidificação de uma liga peritética sob um gradiente de temperatura. Adaptada da Ref. 6.4.

6.5.5 Solidificação de lingotes. Fundição

A fundição é um processo de fabricação que permite a obtenção de peças, com formas simples ou complexas, por meio da fusão da matéria prima e vazamento do metal líquido em um molde que tem a forma da peça ou objeto desejado. Esse processo é considerado um dos

mais versáteis processos de fabricação e aplica-se a diversos tipos de metais, tais como: aços, zinco, magnésio, cobre, alumínio e ferros fundidos. Os principais processos de fundição são: - fundição em molde de areia; - fundição de precisão (cera perdida); - fundição de moldes permanentes por gravidade; - fundição sob pressão; - fundição centrífuga; - fundição contínua ou lingotamento contínuo; - fundição no estado semissólido (tixoconformação).

a) Estrutura dos lingotes

A fundição de lingotes é um passo importante na produção de produtos forjados, tais como placas e barras metálicas, que são plasticamente forjadas até a sua forma final. O tamanho desses lingotes depende do tipo de metal e de sua eventual aplicação. Quando um lingote se solidifica, três estruturas diferentes podem se formar nas zonas coquilhada, colunar e central, cada uma desenvolvendo arranjos característicos de cristais (Fig.6.40).

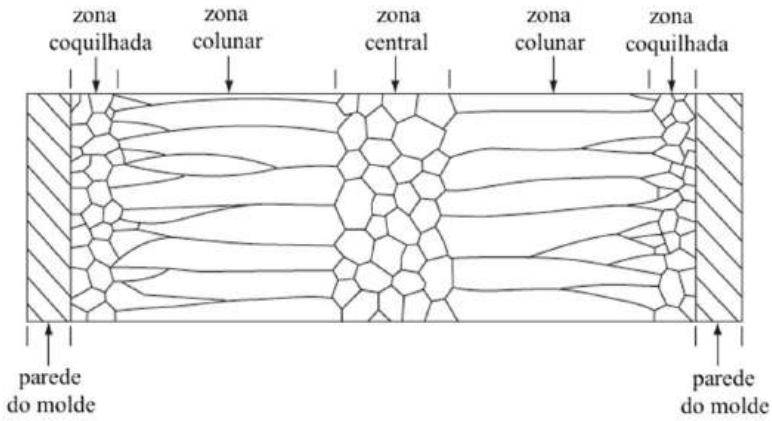


Fig.6.40- Seção através de um grande lingote mostrando a estrutura de grãos esquemática nas três zonas de solidificação que podem ser encontradas. Adaptada da Ref. 6.1.

A zona **coquilhada** forma-se próxima à superfície do molde e é uma região delgada formada de cristais (grãos) equiaxiais, geralmente com orientação ao acaso. Esses cristais se desenvolvem por nucleação e crescimento. Quando o metal líquido é vazado em um molde as suas paredes, que estão a uma temperatura muito menor (geralmente a ambiente) do que o líquido, rapidamente resfriam a camada de líquido em contato. Como resultado, a temperatura do metal líquido a uma pequena distância das paredes fica menor que a temperatura de solidificação de equilíbrio. Esse super-resfriamento considerável faz com que a taxa de nucleação heterogênea seja relativamente alta, sendo o crescimento dos cristais limitado por cristais vizinhos e nucleados aproximadamente ao mesmo tempo, resultando em cristais com tamanho de grão pequeno.

A zona **colunar** é caracterizada por cristais maiores e alongados, que crescem lado a lado na direção e no sentido oposto ao fluxo de calor (normais às paredes do molde). Nessa zona, predomina o crescimento dos cristais, sendo muito pequena a taxa de nucleação. No início da solidificação, os cristais da zona coquilhada cujas direções de crescimento são mais coincidentes com a direção de extração de calor (perpendicular à parede do molde) são capazes de superar seus vizinhos menos favoravelmente orientados, o que leva à formação de grãos colunares. Os grãos que não tiverem direções favoráveis de crescimento serão bloqueados e impedidos de continuarem a crescer, como está ilustrado na Fig.6.40.

Nos **metais puros**, os grãos colunares continuam a crescer até o centro do lingote e seu crescimento para quando eles encontram os grãos colunares que crescem da parede oposta. A zona central mostrada na Fig.6.40 não é observada em lingotes de metais puros. Na solidificação de metais puros em um molde, os grãos colunares podem ser compostos de dendritas, se o líquido é originalmente super-resfriado (super-resfriamento de origem térmica). A solidificação pode ocorrer por crescimento planar dos grãos colunares se não há um super-resfriamento do líquido.

Nas **ligas metálicas**, além do super-resfriamento térmico, pode ocorrer também o super-resfriamento constitucional e a solidificação dendrítica é favorecida, com um desenvolvimento acentuado de orientação preferencial. A direção de crescimento dendrítico dos grãos colunares é a direção do fluxo do calor. Um importante resultado do super-resfriamento constitucional é o desenvolvimento da zona central (Fig.6.40).

A **zona central**, localizada no centro do lingote, corresponde ao último estágio da solidificação do metal. Nessa região, os cristais são novamente equiaxiais e de orientação ao acaso. Essa zona resulta do super-resfriamento constitucional de ligas. Quando as interfaces sólido-líquido, que se formam em lados opostos de um molde, se aproximam no centro de um grande lingote, as respectivas zonas de super-resfriamento constitucional se superpõem e um grande super-resfriamento pode ocorrer no líquido próximo ao centro do lingote (Fig.6.41). A razão básica para a ocorrência desse fenômeno é que a concentração de soluto no líquido, logo à frente da interface, tende a aumentar com crescimento da zona colunar, requerendo, desse modo, temperaturas mais baixas na interface para a solidificação continuar. Esse grande super-resfriamento leva à solidificação por nucleação e crescimento de novos cristais.

b) Tamanho de grão dos lingotes

A microestrutura final de uma liga fundida é muito importante, pois influencia suas propriedades mecânicas. Grãos colunares grandes (dendritas alongadas) são indesejáveis e o

refino de grão tem por objetivo suprimir a formação desses grãos. O processo de refino de grão resulta em uma microestrutura de grãos pequenos e equiaxiais.

Vários processos são utilizados, tais como: o uso de inoculantes e métodos físicos. A **inoculação** consiste na introdução de partículas pequenas de fase secundária que aumentam a taxa de nucleação heterogênea, ou seja, que agem como agentes nucleadores eficientes em promover a nucleação heterogênea. Os inoculantes devem ter temperatura de fusão maior que a da liga a ser solidificada, promover a nucleação sob super-resfriamentos pequenos e devem estar distribuídos uniformemente em quantidade suficiente no metal líquido. Um exemplo é a adição de B e Ti às ligas de Al, que promove o refinamento de grão por meio da alta taxa de nucleação heterogênea de grãos de Al nas partículas insolúveis de TiB_2 (Fig.6.42).

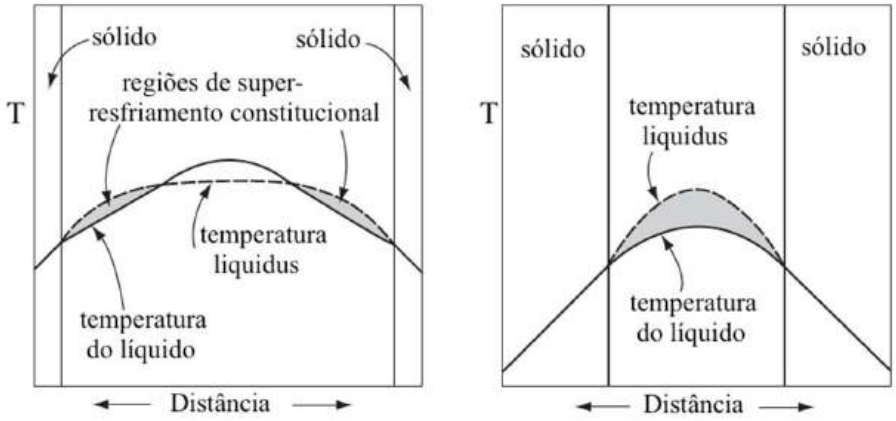


Fig.6.41- Ilustração do desenvolvimento da região de super-resfriamento constitucional no centro do lingote que produz a zona central. Adaptada da Ref. 6.1.

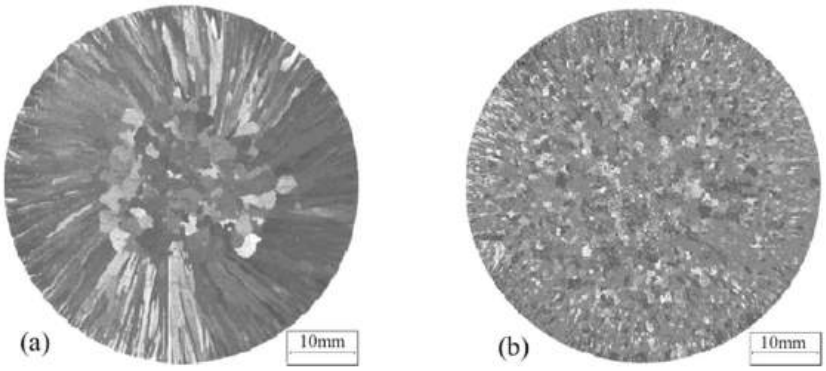


Fig.6.42- Refinamento de grão devido a pequenas adições de Ti e B no Al de pureza comercial; nucleação heterogênea de grãos de Al nas partículas insolúveis de TiB_2. Ref. 6.17.

Os **métodos físicos** promovem o movimento forçado do líquido e levam à fragmentação e ruptura das ramificações dendríticas em crescimento e induzem o refino dinâmico de grão.

São exemplos de processos físicos: vibrações mecânicas, campos eletromagnéticos alternados e vibrações ultrassônicas.

6.6 SOLIDIFICAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO DE MATERIAIS NÃO CRISTALINOS

Do ponto de vista termodinâmico, sólidos não-cristalinos podem ser divididos em duas classes distintas: vidros e sólidos amorfos. Os vidros são classificados como sólidos não-cristalinos que exibem o fenômeno de transição vítrea, enquanto sólidos não-cristalinos são chamados de amorfos quando não apresentarem tal fenômeno. Na prática, os termos vidros e sólidos amorfos são equivalentes e são usados como sinônimos.

A solidificação é a transformação de materiais, durante o resfriamento, do estado líquido (estrutura desordenada) para o estado sólido, cristalino ou não cristalino. Quando a estrutura desordenada é preservada durante a solidificação, a transformação é denominada de **transição vítrea**. É importante ressaltar que **cristalização** será um termo usado para se referir à transformação para o estado cristalino a partir de um líquido ou de um vidro. É importante observar que muitos autores usam os termos solidificação e cristalização como sinônimos.

6.6.1 Solidificação e cristalização

Sólidos não-cristalinos ou amorfos são todos aqueles materiais, como muitos polímeros e vidros inorgânicos, que apresentam uma rede tridimensional estendida e aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade translacional.

Muitos **polímeros** não cristalizam, apenas se solidificam quando resfriados. Nesses materiais existe força motriz para a cristalização, contudo, a taxa de nucleação dos sólidos é muito lenta ou a complexidade das cadeias poliméricas é tão grande que o sólido cristalino não se forma. A cristalização em polímeros depende da natureza do material, da massa molecular e do processamento realizado, e ela ocorre pelo alinhamento de segmentos de cadeias em um arranjo tridimensional. Devido à alta massa molar dos polímeros, somente uma parte dessas macromoléculas adota a conformação ordenada, responsável pela sua cristalinidade. Portanto, os materiais poliméricos cristalinos são, na maioria das vezes, parcialmente cristalinos ou semicristalinos. Por outro lado, polímeros com estrutura irregular são predominantemente amorfos.

Quando um polímero cristalizável fundido é resfriado, a cristalização se inicia em núcleos individuais e se desenvolve radialmente, formando os esferulitos. Essas estruturas possuem diferentes tamanhos e graus de perfeição, sendo tão importantes quanto as estruturas de grãos em materiais policristalinos, pois sua morfologia interfere diretamente nas propriedades do

material. O esferulito é um agregado de cristalitos de aparência fibrosa ("*ribbon-like*") contendo cadeias dobradas em seu interior. Estes cristalitos, também chamados de lamelas, têm aproximadamente 10nm de espessura e crescem a partir de um centro, chamado de núcleo. Regiões amorfas estão presentes entre as lamelas (esferulitos) individuais e os pacotes de lamelas. O crescimento de um esferulito é interrompido quando ele encontra a superfície em crescimento de outro esferulito. Na Fig.6.43 é mostrada a micrografia de um esferulito de borracha natural obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET), onde as lamelas cristalinas aparecem como finas linhas brancas.

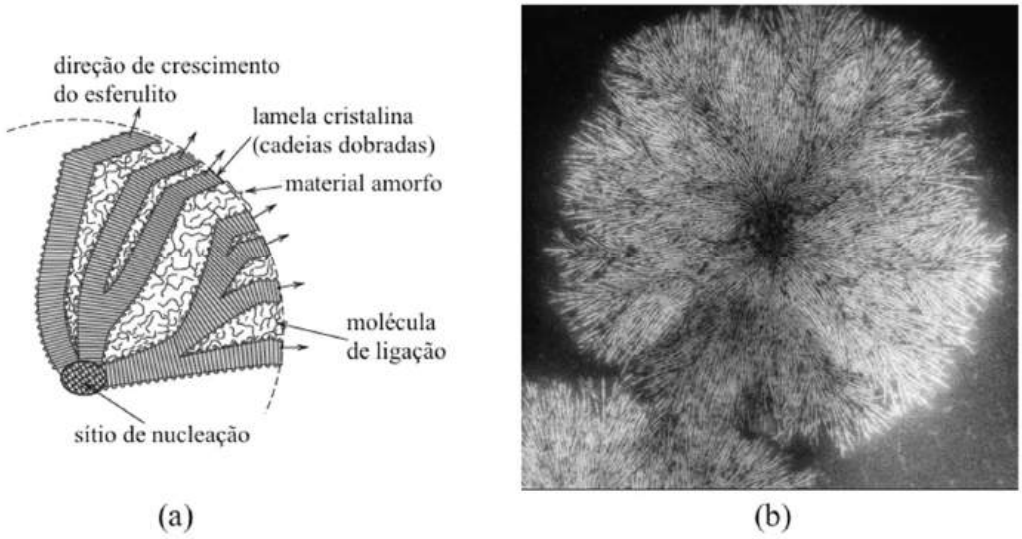


Fig.6.43- a) Modelo esquemático do esferulito. b) Micrografia eletrônica de transmissão mostrando a estrutura do esferulito em amostra de borracha natural. Adaptada da Ref. 6.18.

Os **vidros inorgânicos**, como os vidros de silicatos, também não cristalizam facilmente por razões cinéticas. Existe força motriz termodinâmica, similar à solidificação de metais e ligas, mas os fundidos são frequentemente muito viscosos e a difusão é muito lenta para que a cristalização ocorra durante a solidificação. Os vidros são definidos como sólidos não cristalinos obtidos a partir de líquidos super-resfriados, caracterizados pela ausência completa de ordem de longo alcance e periodicidade, além de exibirem o fenômeno de transição vítrea.

Em geral, é difícil impedir a cristalização de líquidos que apresentam elevado calor latente de fusão (L_F), pois a energia de formação do núcleo de raio crítico (barreira de ativação para a nucleação) diminui inversamente com o quadrado do calor latente de fusão (equação 5.12): $\Delta G^* \propto (L_F)^{-2}$. A cristalização é facilitada pelo baixo valor da energia de ativação para o movimento do átomo através da interface (equação 5.57), cujo valor (ΔG^a) é aproximadamente proporcional ao logaritmo da viscosidade do líquido. Um baixo valor de ΔG^a é característico de um líquido de baixa viscosidade.

O calor de fusão dos metais é relativamente alto, na faixa de 10-15kJ/mol, e a viscosidade de metais líquidos é relativamente baixa, na faixa de 0,1-1Pa s. Ambos os fatores favorecem a rápida cristalização de metais líquidos durante o resfriamento. Para suprimir a cristalização de metais é necessário taxas de resfriamento tão altas quanto 10^7K/s, que previne a cristalização em algumas ligas.

Silicatos, boratos e fosfatos tendem a formar vidros, ou seja, materiais não cristalinos. Como uma consequência da alta repulsão cátion-cátion, esses materiais apresentam estruturas abertas e baixo calor latente de fusão. Além disso, sua viscosidade é alta, da ordem de 1000Pa.s na temperatura de fusão. Ambos os fatores, baixo calor latente de fusão e alta viscosidade, dificultam a rápida nucleação e crescimento de cristais, inibindo, assim, a cristalização. A adição de certos óxidos à sílica promove um empacotamento mais fechado e aumenta a tendência a cristalização.

A cinética do processo de cristalização é usualmente descrita pela teoria desenvolvida por Johnson, Mehl, Avrami e Kolmogorov (modelo de JMAK) e essa cinética é frequentemente sumarizada em diagramas do tipo TTT (transformação-temperatura-tempo) ou TRC (transformação no resfriamento contínuo). Essa teoria tem sido usada com sucesso nas transformações de fases em metais, bem como no estudo de vidros (estabilidade de vidros metálicos, tempo de devitrificação de vidros etc.) e polímeros. Os diagramas de TTT ou TRC contêm todas as informações necessárias para prever a formação e estabilidade de um dado vidro.

A formação do vidro requer que se evite a cristalização quando o líquido é resfriado. Quanto maior é a taxa de resfriamento, menor o tempo que é disponível para a cristalização e maior a chance de formação do vidro. A taxa de resfriamento crítica necessária para evitar qualquer cristalização pode ser determinada do diagrama TRC, como mostrado na Fig.6.44.

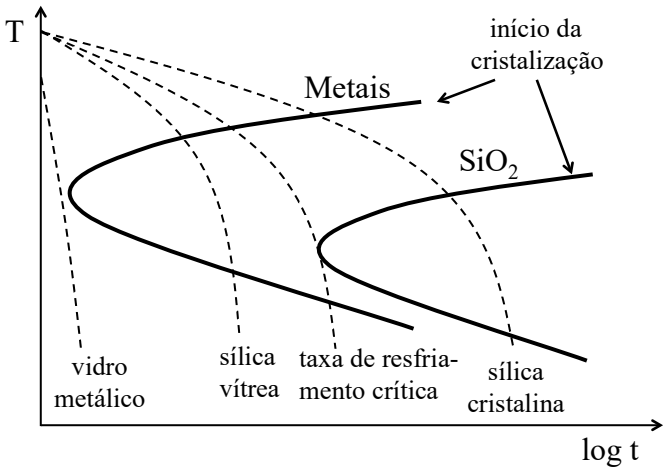


Fig.6.44- Diagrama TRC esquemático referente a cristalização de metais e da sílica.

6.6.2 Transição vítrea

No processo fusão-resfriamento, por meio do qual um material é solidificado, o arranjo estrutural do líquido se modifica à medida que ocorre o resfriamento e ele depende da taxa de resfriamento. Quando a temperatura do líquido diminui lenta e gradativamente, pode ocorrer a cristalização do material à temperatura de fusão (T_F), caracterizada por uma descontinuidade no volume específico do material associada a uma contração (Fig.6.45a).

Por outro lado, se o resfriamento for suficientemente rápido, não haverá tempo para ocorrer a cristalização, e o material permanecerá em um estado líquido metaestável, denominado líquido super-resfriado. O volume específico (m^3/kg) do material não é descontínuo em T_F (Fig.6.45a). Com a diminuição da temperatura a mobilidade atômica do líquido super-resfriado (estado metaestável) é muito reduzida e então os átomos começarão a fixar-se em suas posições em uma determinada temperatura T_g, denominada de temperatura de transição vítrea. T_g representa a temperatura de transição do estado viscoso de um líquido super-resfriado para o estado onde não se observa mais a relaxação estrutural.

A temperatura de transição vítrea pode ser estimada da curva do volume específico em função da temperatura e corresponde ao ponto onde há uma mudança nas inclinações das curvas do líquido super-resfriado e do vidro (Fig.6.45b).

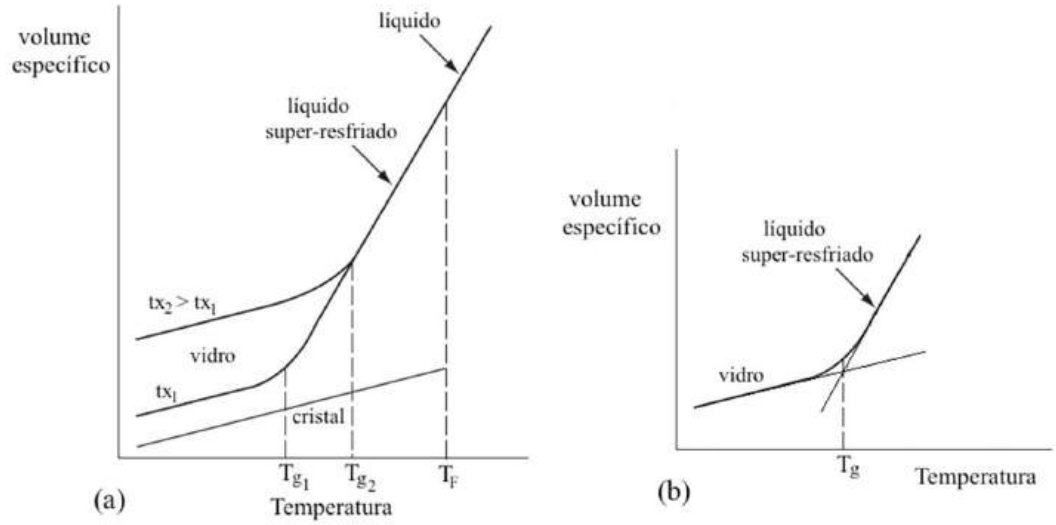


Fig.6.45- a) Volume específico do líquido, vidro e cristal em função da temperatura; tx – taxa de resfriamento. b) Estimativa da temperatura de transição vítrea. Adaptada da Ref. 6.19.

A uma temperatura abaixo da transição vítrea, as inclinações de ambas as curvas do sólido cristalino e do vidro são aproximadamente idênticas. O volume do vidro é maior do que o volume do sólido cristalino em todas as temperaturas, onde os dois sólidos podem coexistir, devido à estrutura mais aberta do vidro. A diferença de volume e a temperatura de

transição vítrea dependem da taxa de resfriamento. Para uma taxa de resfriamento menor, a temperatura de transição vítrea é mais baixa e o volume específico para $T<T_g$ é também menor. Um resfriamento mais rápido desloca T_g para altas temperaturas.

Os polímeros amorfos são líquidos viscosos quando eles são mantidos a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea. Abaixo de T_g, o material é um sólido amorfo. A temperatura de transição vítrea é diferente para cada polímero e muitos polímeros têm uma temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente. Em muitos casos, os polímeros são parcialmente cristalinos à temperatura ambiente, sendo sua temperatura de fusão (T_F) superior à temperatura ambiente. Exemplos de polímeros semicristalinos: polietileno (T_g=-110ºC, T_F=115ºC); polipropileno (T_g=-18ºC, T_F=175ºC); poliestireno (T_g=100ºC, T_F=240ºC); poliéster (T_g=69ºC, T_F=265ºC) (Ref. 6.18).

6.6.3 Vitrocerâmicas

O vidro é uma fase metaestável e, de uma maneira geral, a devitrificação (ou cristalização) pode ser facilmente obtida via tratamentos térmicos a temperaturas adequadas.

Os materiais vitrocerâmicos são produzidos a partir da cristalização controlada de materiais vítreos. A cristalização controlada é um fenômeno que ocorre quando o vidro, contendo um agente nucleante dissolvido (óxido de titânio, óxido de fósforo, óxido de zircônio etc.), é submetido a temperaturas que variam de 500 a 1100ºC. Como resultado desse processo, o vidro se transforma num novo material, dotado de características diferenciadas. Os materiais vitrocerâmicos apresentam elevada resistência mecânica, alta dureza e excelente resistência ao choque térmico em comparação com os vidros convencionais. Além disso, muitos deles são bons isolantes elétricos e possuem coeficiente de expansão térmica muito baixo, podendo ser próximo de zero, dependendo da composição e da microestrutura.

O controle da cristalização envolve dois estágios de tratamento térmico, conhecidos como estágio de nucleação e estágio de crescimento. O material é aquecido a uma temperatura que corresponde à máxima taxa de nucleação por um certo intervalo de tempo e depois é aquecido a uma temperatura maior de máxima taxa de crescimento (Fig.6.46). Tem-se um material, ao fim do tratamento térmico, constituído de finos cristais em uma matriz vítrea; a cristalização é incompleta. O tamanho dos cristais é da ordem de 0,1μm, sendo o valor típico do tamanho de grão pequeno em metais da ordem de 10μm.

As vitrocerâmicas possuem aplicações de extrema importância, como em espelhos de telescópios, ossos e dentes artificiais, além dos tradicionais fogões elétricos encontrados em residências.

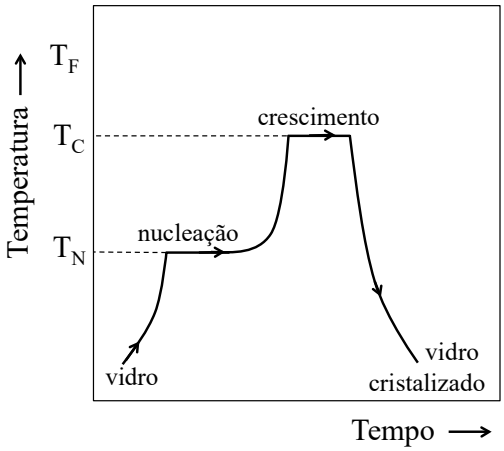


Fig.6.46- Ilustração do ciclo de tratamento térmico para a cristalização de vitrocerâmica. T_N – temperatura de nucleação; T_C – temperatura de crescimento.

6.6.4 Vidros metálicos

Os vidros metálicos podem ser produzidos submetendo o metal líquido a uma solidificação ultrarrápida, com taxas de resfriamento tão altas quanto 10^7K/s. A taxa de resfriamento é um fator importante na obtenção de ligas metálicas com estrutura amorfa e existem técnicas de resfriamento rápido desenvolvidas para a fabricação de algumas ligas metálicas na forma amorfa. A utilização de metal amorfo já é realidade em diversas ligas à base de Fe, Ni e Co.

Um dos processos utilizados para se obter uma alta taxa de resfriamento é o "*melt spinning*". Nesse processo, um jato da liga fundida é depositado e resfriado sobre uma roda de cobre rotativa mantida à temperatura ambiente. A liga fundida quando em contato com a superfície fria do disco resfria a uma taxa de $\approx 10^6$K/s, possibilitando a produção de fitas com alguns mm de largura e poucas dezenas de μm de espessura (≈30μm). Esses metais amorfos apresentam propriedades magnéticas superiores aos materiais convencionais, sendo aplicados em núcleos de transformadores, cabeçotes de gravadores, sensores etc.

REFERÊNCIAS

6.1- R. Abbaschian, L. Abbaschian and R. E. Reed-Hill, Physical Metallurgy Principles. Cengage Learning, 4th edition, 2009.

6.2- E. K. Bigg, The Supercooling of Water. Proceedings of the Physical Society, Section B, 66(1953)688–694.

6.3- K. A. Jackson, Mechanism of Growth in Liquid Metals and Solidification. ASM, Cleveland, (1958)174-188.

6.4- David A. Porter et al., Phase Transformations in Metals and Alloys. Taylor & Francis Group, 2009.

6.5- Elements of Metallurgy and Engineering Alloys, Editor: F. C. Campbell. ASM International, 2008.

6.6- M. Dias et al., Interconnection of thermal parameters, microstructure and mechanical properties in directionally solidified Sn–Sb lead-free solder alloys. Materials Characterization, 106(2015)52–61.

6.7- X. F. Zhang, J. Z. Zhao, Dendritic microstructure formation in a directionally solidified Al–11.6Cu–0.85Mg alloy. Journal of Crystal Growth, 391(2014)52–58.

6.8- A. Garcia, Solidificação: Fundamentos e Aplicações. Campinas: Ed. Unicamp, 2001.

6.9- R. G. Santos, Transformações de Fases em Materiais Metálicos. Editora Unicamp, 2006.

6.10- THE DoITPoMS PROJECT – Dissemination of Information Technology for the Promotion of Materials Science). University of Cambridge: <https://www.doitpoms.ac.uk>.

6.11- P. L. Ferrandini et al., Growth and characterization of the NiAl–NiAlNb eutectic structure. Journal of Crystal Growth, 275(2005)e147–e152.

6.12- P. Ferrandini, W. W. Batista and R. Caram, Influence of growth rate on the microstructure and mechanical behaviour of a NiAl–Mo eutectic alloy. Journal of Alloys and Compounds, 381(2004)91–98.

6.13- M. M. Peres et al., Caracterização da liga de alumínio A356 solidificada rapidamente por centrifugação e fundida em areia. Projeções, 23(2005)55-62.

6.14- H. W. Kerr and W. Kurz, Solidification of peritectic alloys. International Materials Reviews, 41(1996)129-164.

6.15- F. C. Campbell, Phase Diagrams – Understanding the Basics. ASM International, 2012.

6.16- W. Zhai and B. Wei, Direct nucleation and growth of peritectic phase induced by substantial undercooling condition. Materials Letters, 108(2013)145–148.

6.17- T. Wróbel, Review of inoculation methods of pure aluminium primary structure. Archives of Materials Science and Engineering, 50(2011)110-119.

6.18- W. D. Callister and D. G. Rethwisch, Materials Science and Engineering: An Introduction. John Wiley & Sons Inc., 8th edition, 2009.

6.19- W. D. Kingery et al., Introductions to Ceramics. John Wiley & Sons, Inc, 1960.

6.20- Alloy Phase Diagrams, V. 3, ASM Handbook, 1992.

EXERCÍCIOS

6.1) Estime a temperatura na qual um átomo de Au na massa líquida experimenta uma força motriz ΔG_{at}=-8,0x10^{-22}J. Dado: L_F=12,7kJ/mol; T_F(Au)=1063ºC.

6.2) Por que o constituinte eutético é algumas vezes observado na solidificação de lingotes de Al-Cu, mesmo que a composição química e o diagrama de fases (Fig.6.27) indiquem que a liga se solidificaria antes da temperatura eutética ser atingida?

6.3) Dê um exemplo de uma aplicação industrial da solidificação unidirecional.

6.4) Faça a distinção entre dendritas térmicas e aquelas induzidas por super-resfriamento constitucional.

6.5) Uma liga de Al-5Cu (% em peso) é solidificada unidirecionalmente. Supondo que não há difusão no estado sólido e que existe mistura completa na fase líquida, calcule a composição do líquido no ponto onde a solidificação é 50% completa. Diagrama de fases Al-Cu (Fig.6.27).

6.6) a) Usando o diagrama de fases Al-Si (Fig.6.47), calcule o coeficiente de partição do soluto e o gradiente de temperatura da curva *liquidus* para a solidificação de uma liga rica em Al. b) Para uma liga de composição Al-0,3Si (% em peso), calcule o gradiente térmico necessário no líquido na interface sólido-líquido para assegurar um crescimento planar da interface durante a solidificação a 1x10^{-5}m/s. A difusividade do Si no líquido é 5x$10^{-9}$$m^2$/s.

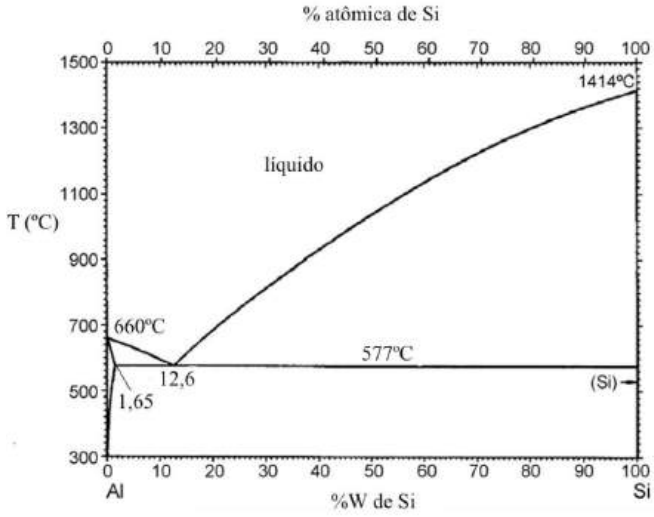


Fig.6.47- Diagrama de fases Al-Si. Adaptada da Ref. 6.20.

6.7) Silício para a indústria de semicondutores tem que ser extremamente puro. Descreva os princípios pelo qual a pureza dos semicondutores pode ser aumentada durante o processo de solidificação.

6.8) Silício de pureza comercial contém 0,01% em peso de P. Durante a solidificação ocorre a distribuição do P na fase líquida, com coeficiente de partição k_0=0,05. Na fabricação de dispositivos, é necessário reduzir a concentração para 0,001% em peso. Supondo que isso pode ser feito pela solidificação direcional com uma interface plana e mistura completa no líquido, estime a fração da barra solidificada que terá um nível de pureza aceitável.

6.9) Uma liga Pb-0,1Sn (% em peso-%W) é solidificada a uma taxa de $2x10^{-4}$m/s. Comente sobre a forma da interface sólido-líquido durante a solidificação. Dados: gradiente de temperatura no líquido na interface=600K/m; variação na temperatura *liquidus* da liga diluída Pb-Sn= -2,3K/%W_{Sn}; coeficiente de partição do Sn, k_0=0,3; difusividade do Sn no líquido na temperatura de solidificação = $5x10^{-9}m^2/s$.

6.10) São apresentados na Tabela 6.2 os resultados de ensaios de dilatometria de um polímero: volume específico do polímero em função da temperatura. Determine a temperatura de transição do polímero.

Tabela 6.2- Volume específico do polímero em função da temperatura.

cm^3/g	0,960	0,965	0,968	0,980	1,000	1,015	1,040
ºC	25	55	70	100	135	160	200

6.11) Considere uma solidificação unidirecional com interface plana de uma liga metálica monofásica de composição c_B^0, na situação em que o soluto rejeitado do sólido formado somente será transportado no líquido por difusão, sem difusão no sólido. A interface de solidificação plana se move com uma velocidade **v**. Com a ajuda do diagrama de fases (Fig.6.48), mostre que a temperatura liquidus próxima a interface sólido-líquido pode ser escrita como:

$$T_\ell = T_F^A + \left(\frac{\partial T_\ell}{\partial c_B^\ell}\right)_{X=0} c_B^0\left[1+\frac{1-k_0}{k_0}\exp\left(-\frac{X}{D_\ell / v}\right)\right]$$

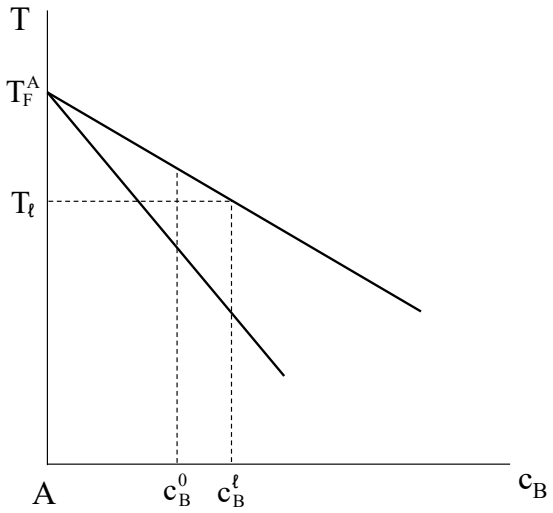


Fig.6.48- Diagrama de fases binário hipotético. T_F^A é a temperatura de fusão de A puro.

6.12) Seja o diagrama Al-Cu (Fig.6.27), cuja temperatura eutética é 548ºC. O coeficiente de difusão do Cu no líquido é $D_\ell=3x10^{-9}m^2/s$. Se a liga com 3% em peso de Cu é solidificada sem convecção e a interface plana sólido-líquido se move a 5μm/s, determine:

a) a temperatura da interface no estado estacionário;

b) a espessura da camada de difusão;

c) o gradiente de temperatura requerido para manter a interface plana.

6.13) Considere a solidificação unidirecional em condições de equilíbrio de uma liga monofásica com interface plana de composição c_B^0 (Fig.6.15b). a) Determine a composição da fase sólida em função da quantidade da fase sólida e faça o correspondente gráfico. b) Determine a quantidade da fase sólida em função da temperatura da interface sólido-líquido (use a Fig.6.14).

Capítulo 7. Transformações difusionais por nucleação e crescimento

7.1 INTRODUÇÃO

A maioria das transformações de fases no estado sólido é acompanhada pelo movimento termicamente ativado de átomos, isto é, por difusão. Considerando a formação de uma nova fase β a partir da fase inicial α, distingue-se duas classes de transformações difusionais no estado sólido: - transformações por nucleação e crescimento; - transformações contínuas.

As transformações por **nucleação e crescimento** começam com uma flutuação de composição altamente localizada e intensa, associada à formação de embriões com a composição da nova fase β. A transformação prossegue com a nucleação e crescimento dessa nova fase β. A evolução da transformação por nucleação e crescimento em termos do perfil de composição química da nova fase β, para a liga binária A-B, é mostrada na Fig.7.1a. Inicialmente, à temperatura T_1, o soluto B tem um perfil de composição uniforme na fase α (composição: fração molar de B). Quando o sistema é super-resfriado para uma temperatura T_2 ($T_2=T_1-\Delta T$), ocorre a nucleação da fase β e no sistema coexistem as duas fases: α e β. A fase β cresce por difusão dos átomos de B da fase α para a fase β e esse crescimento cessa quando a fase β alcança sua quantidade de equilíbrio dada pela regra da alavanca.

As **transformações contínuas** iniciam com uma flutuação de composição que não é localizada e tem baixa intensidade. A transformação prossegue com a amplificação dessas flutuações iniciais. Na Fig.7.1b é mostrada a evolução da transformação contínua (decomposição espinodal) em termos do perfil de composição da fase β para a liga binária A-B. Inicialmente, à temperatura T_1, o soluto B tem um perfil de composição uniforme na fase α. Quando o sistema é super-resfriado para uma temperatura T_2, tem-se uma flutuação de composição de baixa intensidade do soluto B; a amplitude dessa flutuação é muito menor que x_B^β, a composição da fase β. A flutuação amplifica-se continuamente até alcançar o valor x_B^β e cessa quando a fase β alcança sua quantidade de equilíbrio dada pela regra da alavanca.

As transformações de fases difusionais em sólidos por nucleação e crescimento, descritas neste capítulo, são produzidas pela mudança de temperatura em um sistema de composição global fixa, quando essa passa de uma região monofásica do diagrama de fases para outra onde uma ou mais fases são estáveis. As seguintes transformações de fases difusionais no estado sólido podem ocorrer por nucleação e crescimento: transformações polimórficas

(denominadas alotrópicas quando ocorrem em sólidos elementares), transformações de precipitação, transformações eutetoides e transformações massivas.

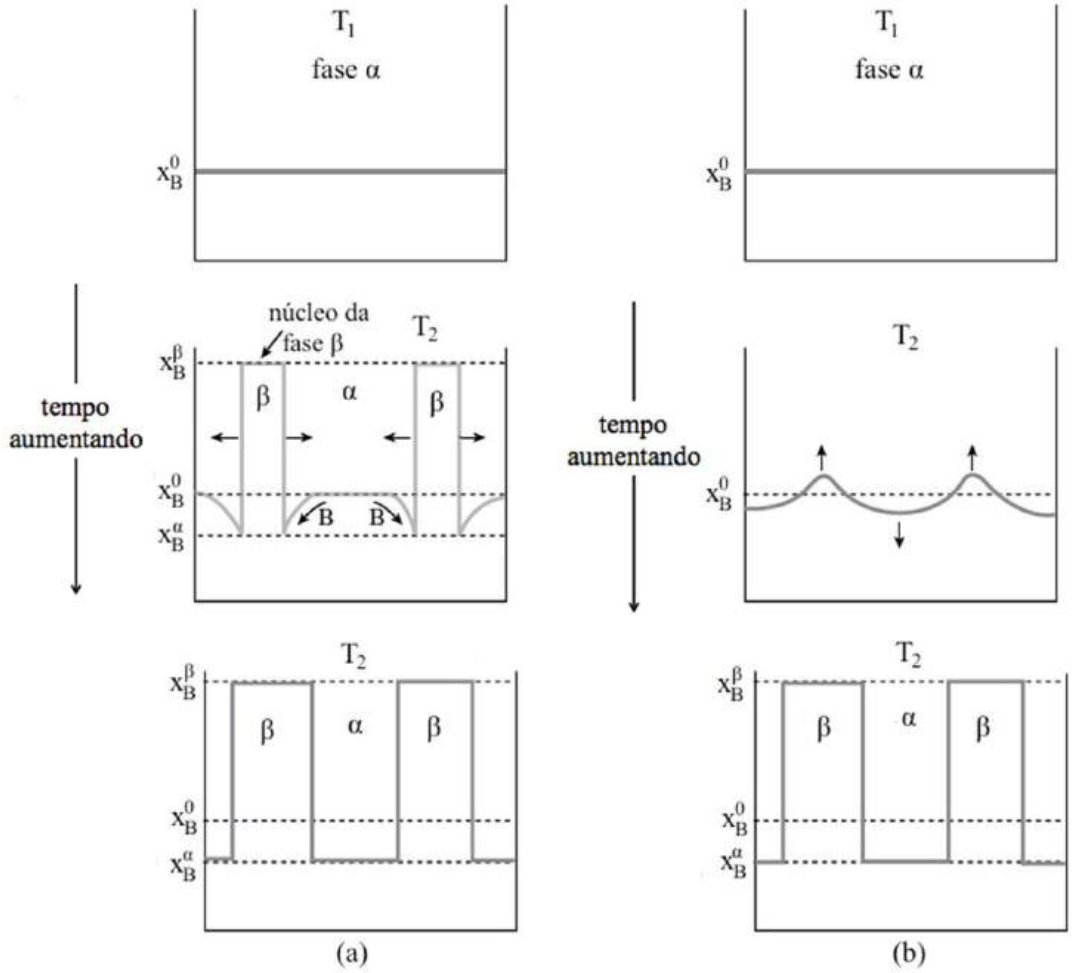


Fig.7.1- Perfil de composição química da fase β associado à: a) transformação por nucleação e crescimento; b) transformação contínua. Adaptada da Ref. 7.1.

As transformações **polimórficas** ocorrem em sistemas unários (de componente único), nos quais diferentes estruturas cristalinas são estáveis em diferentes faixas de temperatura (Fig.7.2a). Na **precipitação**, ocorre a formação de uma nova fase β, estável ou metaestável, a partir de uma solução supersaturada metaestável (α'): $\alpha' \rightarrow \alpha+\beta$, onde α é a solução sólida mais estável, com a mesma estrutura cristalina de α' e composição mais próxima do valor de equilíbrio (Fig.7.2b). A nova fase β tem composição diferente da matriz, o que requer difusão de longo alcance. As transformações **eutetoides** envolvem a troca da fase metaestável γ pela mistura das fases estáveis α e β: $\gamma \rightarrow \alpha+\beta$ (Fig.7.2c). As fases α e β têm composições diferentes de γ, o que demanda difusão de longo alcance. Nas transformações **massivas**, a fase matriz transforma-se em uma nova fase de mesma composição, mas de diferente estrutura

cristalina da fase matriz: α→β (Fig.7.2d). Essas transformações ocorrem com o movimento ativado termicamente de contornos de interfases envolvendo difusão atômica.

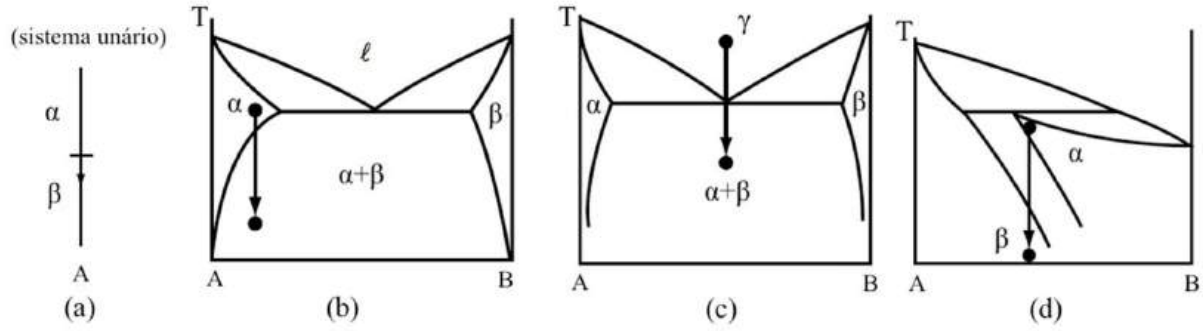


Fig.7.2- Exemplos de transformações de fases difusionais por nucleação e crescimento: a) polimórfica; b) precipitação; c) eutetoide; d) massiva. Adaptada da Ref. 7.1.

7.2 TRANSFORMAÇÕES POLIMÓRFICAS

O fenômeno que descreve a existência de um mesmo composto sólido com diferentes estruturas cristalinas é chamado de polimorfismo. Os polimorfos têm a mesma composição química, mas diferentes propriedades físicas, e o termo **alotropia** é usado para descrever o caso de polimorfismo em materiais elementares. As transformações polimórficas são importantes em uma grande variedade de materiais usados na engenharia. Muitos materiais, incluindo um número importante de metais puros, podem existir em diferentes formas cristalinas estáveis a diferentes temperaturas e pressões. Existe uma temperatura de transição na qual os polimorfos (ou alótropos) coexistem em equilíbrio.

São exemplos de substâncias alótropas: Ti, Zr, Sn, Fe e C, que sofrem mudanças de estrutura cristalina no aquecimento ou resfriamento. Do ponto de vista tecnológico, a alotropia do Fe é a mais proeminente, dando origem à transformação eutetoide nas ligas Fe-C-X, que é a base para os tratamentos térmicos dos aços. Quando o Fe puro se solidifica no resfriamento, de sua temperatura de fusão a 1538ºC, ele assume a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), denominada de Feδ, que é estável entre 1538 e ≈1394ºC. Posterior resfriamento entre aproximadamente 1394 e 912ºC, o Fe tem a estrutura cúbica de face centrada (CFC), chamada de Feγ. Abaixo de aproximadamente 912ºC, o Fe tem novamente a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), chamada de Feα.

São exemplos de compostos que sofrem transformações polimórficas: SiO_2, ZrO_2, TiO_2, ZnS, $CaTiO_3$ e FeS_2. Para a zircônia, ZrO_2, a estrutura cristalina estável à temperatura ambiente é a monoclínica. Entre aproximadamente 1173ºC e 2370ºC, a zircônia tem estrutura cristalina tetragonal. De ≈2370ºC até 2680ºC (temperatura de fusão) sua estrutura cristalina

torna-se cúbica. No resfriamento, a transformação da estrutura tetragonal para monoclínica é acompanhada por um aumento de 3 a 5% de volume, o que resulta na formação de trincas e na inviabilização do uso da zircônia pura.

As transformações polimórficas podem ocorrer por um processo difusional (transformação reconstrutiva) ou adifusional (transformação martensítica), dependendo das condições de resfriamento impostas à substância. As transformações de fases reconstrutivas estão associadas a altas energias de ativação (elas ocorrem a altas temperaturas por difusão), são frequentemente lentas e a mudança estrutural envolve quebra de ligações. As transformações adifusionais envolve somente o deslocamento dos átomos de forma cooperativa (por cisalhamento); não existe rearranjo estrutural.

Para exemplificar, considere a sílica (SiO_2) a 1atm, cuja estrutura estável à temperatura ambiente é baixo-quartzo (quartzo α - estrutura cristalina romboédrica). A 573ºC ocorre a transformação adifusional de alto-quartzo (quartzo β - estrutura cristalina hexagonal) em baixo quartzo. O alto-quartzo transforma-se na estrutura alta-tridimita (tridimita β – estrutura cristalina hexagonal) a 867ºC, que se mantém estável até 1470ºC, quando ela se transforma em alta-cristobalita (cristobalita β – estrutura cristalina cúbica), sendo essas transformações reconstrutivas. As estruturas alta-tridimita e alta-cristobalita apresentam transformações adifusionais no resfriamento: a alta-cristobalita se transforma em baixa-cristobalita (cristobalita α – estrutura cristalina tetragonal) entre 200 e 270ºC e a alta-tridimita se transforma em baixa-tridimita (tridimita α – estrutura cristalina triclínica) a 105ºC (Fig.7.3).

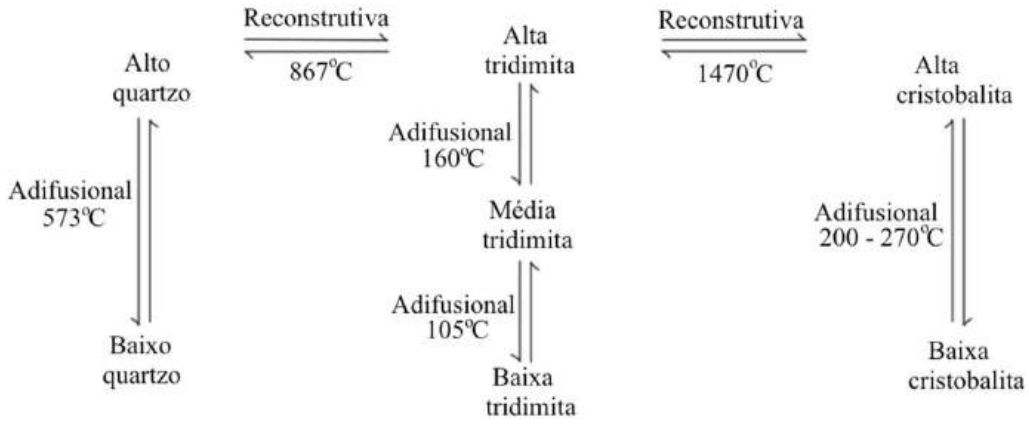


Fig.7.3- Formas polimórficas da SiO_2. Adaptada da Ref. 7.2.

7.3 PRECIPITAÇÃO

A precipitação é uma transformação de fase no estado sólido caracterizada pela formação, por nucleação e crescimento difusional, de uma fase com composição diferente da fase matriz

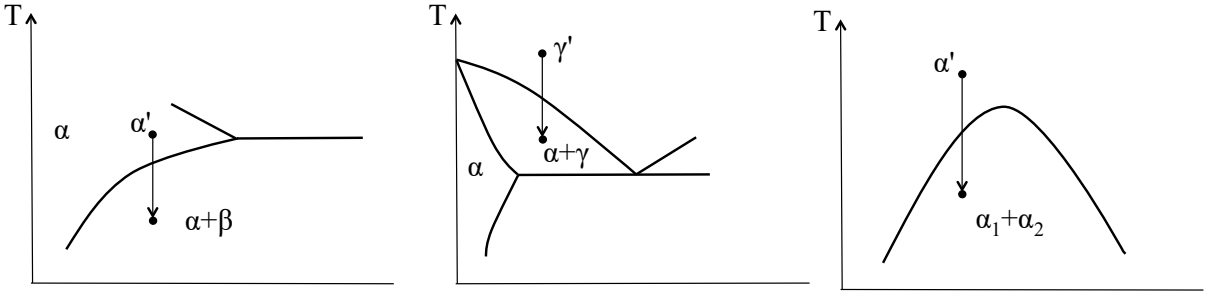
em todo o seu estágio de desenvolvimento. A precipitação é um processo difusional de longo alcance.

A precipitação é um processo de grande importância em ligas metálicas, pois os precipitados que nucleiam e crescem na matriz alteram as propriedades das ligas, sem mudança significativa na sua densidade. As propriedades resultantes das ligas após a precipitação dependem do tipo, tamanho, forma e distribuição dos precipitados. O endurecimento por precipitação é usado extensivamente para aumentar a resistência mecânica de ligas de Al, Mg, superligas, ligas Be-Cu, aços inoxidáveis e outras ligas.

A precipitação em cerâmicas não tem sido amplamente utilizada, como ocorre nos metais, para alterar as propriedades mecânicas, pois, de modo geral, os materiais cerâmicos apresentam elevado módulo de elasticidade, elevada dureza e comportamento frágil.

7.3.1 A precipitação da segunda fase

Na Fig.7.4 são mostradas algumas configurações de diagramas de fases binários que dão origem às transformações por precipitação de uma segunda fase. A transformação de fases ocorre quando uma fase inicial supersaturada (α') se transforma em duas fases produtos: - o precipitado ou segunda fase (β), que tem estrutura cristalina e composição química diferente da fase inicial; - a fase matriz produto (α), que tem a mesma estrutura cristalina da fase inicial, mas com diferente composição química e diferente parâmetro do retículo (Fig.7.4a).



Diminuição da solubilidade com a diminuição da temperatura

(a) $\alpha' \rightarrow \alpha+\beta$

Transformação proeutetoide

$\gamma' \rightarrow \alpha+\gamma$

(b)

Falha de miscibilidade

$\alpha' \rightarrow \alpha_1+\alpha_2$

(c)

Fig.7.4- Diagramas de fases de equilíbrio ilustrando várias condições para a precipitação: em todos os casos a fase matriz produto tem a mesma estrutura cristalina da fase inicial, mas com diferente composição química.

Para analisar a precipitação de uma solução sólida, seja uma liga eutética binária A-B de composição x_B^0, menor que a máxima solubilidade de B na fase α ($x_B^{\alpha,max}$), como ilustrado na Fig.7.5. A liga é aquecida até a temperatura T_1 e é mantida nessa temperatura por um

intervalo de tempo suficiente para se obter a estrutura monofásica α; a fase α é uma solução sólida de átomos de B dissolvidos na estrutura cristalina de A. Se a liga é resfriada lentamente, a linha vertical de composição x_B^0 interceptará a curva *solvus* na temperatura T_2. Como a solubilidade de B na fase α diminui com a redução da temperatura, abaixo da temperatura T_2 a fração molar de átomos de B (x_B^0) torna-se superior ao limite de solubilidade da fase α. Em consequência, ocorre uma tendência de precipitação da segunda fase β (rica em B) para aliviar a supersaturação da fase α. Como a temperatura T_2 é relativamente alta, os átomos de B podem mover-se por difusão até os contornos de grãos da fase inicial α e a fase β forma-se nesses locais, ou seja, a formação da fase β ocorre heterogeneamente por nucleação e crescimento (Fig.7.6a).

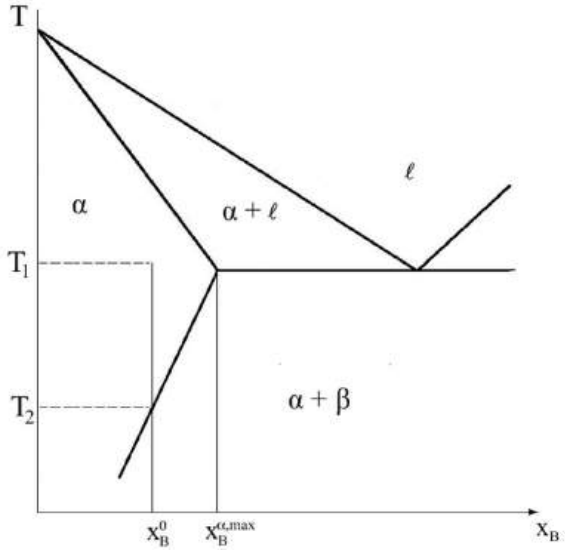


Fig.7.5- Ilustração de um diagrama de fases eutético binário A-B: liga de composição x_B^0.

A resistência mecânica da liga, cuja microestrutura é ilustrada na Fig.7.6a, pode ser aumentada por meio de um tratamento térmico que resulte na redistribuição da fase β na forma de finas partículas dispersas na matriz α (Fig.7.6b). Esse processo é denominado de **endurecimento por precipitação**.

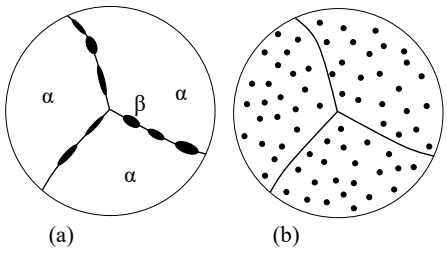


Fig.7.6- a) Ilustração da microestrutura da liga de composição x_B^0 (Fig.7.5) resfriada lentamente; b) ilustração de uma microestrutura ideal.

7.3.2 Precipitação de uma solução sólida supersaturada

A precipitação de uma solução sólida supersaturada é um mecanismo eficaz para alterar as propriedades mecânicas de algumas ligas metálicas. Precipitados com dimensões da ordem de dezenas de nanômetros, encontrados por um controlado tratamento térmico, aumentam a resistência mecânica, bem como aumentam resistência à fadiga, ao desgaste e à fluência das ligas.

O endurecimento por precipitação é também conhecido como envelhecimento, para indicar que o aumento de resistência resultante se desenvolve com o tempo. Algumas vezes, o termo endurecimento por envelhecimento é usado para descrever ligas que endurecem sob envelhecimento à temperatura ambiente, enquanto o termo endurecimento por precipitação é usado para designar ligas que devem ser aquecidas acima da temperatura ambiente para que ocorra o endurecimento ou aumento de resistência mecânica.

a) Tratamento térmico típico

Para que ocorre o endurecimento por precipitação, o diagrama de fases da liga deve ter uma solubilidade máxima apreciável de um componente (soluto) no outro (solvente), da ordem de vários pontos percentuais (% em peso ou % molar do soluto), e ter um limite de solubilidade do soluto no retículo cristalino do solvente que diminua rapidamente com a redução da temperatura (linha ou curva *solvus*). Esses requisitos são mostrados no diagrama eutético binário A-B (Fig.7.7), em que a máxima solubilidade de B na rede cristalina de A (solubilidade de B na fase α) corresponde à composição do ponto **m**, $\%W_B^m$ (%W- % em peso), e o limite de solubilidade de B na fase α diminui com a redução da temperatura (linha ou curva *solvus*: curva de contorno que delimita o campo monofásico α e o campo bifásico $\alpha+\beta$).

A composição química das ligas endurecíveis por precipitação deve ser menor que a solubilidade máxima, ou seja, $\%W_B^0 < \%W_B^m$. O tratamento térmico que leva a formação de precipitados dispersos na matriz é dividido em duas etapas: solubilização e precipitação.

a.1) Solubilização

A solubilização é um processo térmico cuja finalidade é dissolver a fase ou composto endurecedor da liga (β), inicialmente localizada nos contornos de grãos da matriz α, de modo a obter uma estrutura monofásica composta apenas da fase α. Para a liga de composição $\%W_B^0$, a solubilização consiste em aquecê-la até temperatura T_s, logo acima da linha solvus

(Fig.7.7), mantendo-a nessa temperatura por um intervalo de tempo suficiente para que todos os precipitados sejam dissolvidos. Obtém-se assim uma solução homogênea, que é a estrutura monofásica composta apenas de α.

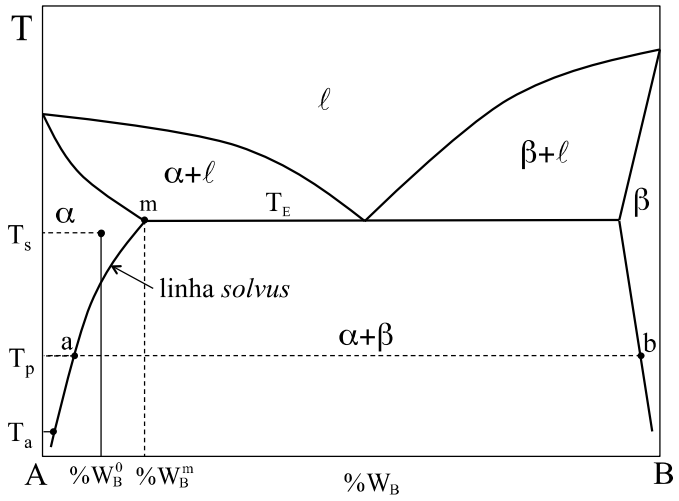


Fig.7.7- Diagrama de fases do sistema binário A-B; $\%W_B$ - % em peso de B.

A temperatura T_s deve ser menor que a temperatura eutética (T_E), pois, no processo de solidificação de ligas metálicas em condições fora do equilíbrio termodinâmico, pode ocorrer a formação de certa quantidade da estrutura eutética em determinadas regiões (item 6.5.2.b). Assim, se $T_s>T_E$, ocorrerá a fusão localizada dessas regiões. Nas regiões onde a fusão ocorre, o retículo sólido em torno do fundido se expande e no subsequente resfriamento ocorrerá contração e, por consequência, a formação de vazios com efeito deletério às propriedades mecânicas.

Após a completa dissolução da fase β, a estrutura monofásica (α) de composição $\%W_B^0$ é submetida a um resfriamento rápido até a temperatura T_a (Fig.7.7), que normalmente é a temperatura ambiente para algumas ligas. Esse rápido resfriamento impede a difusão e a formação da fase β. Assim, a fase α é supersaturada de átomos de B, ou seja, a fase α é metaestável. A partir dessa solução pode-se promover a precipitação controlada da segunda fase. O objetivo do processo de resfriamento rápido é preservar a solução sólida formada na temperatura do tratamento térmico de solubilização. Além de reter átomos de soluto em solução sólida, também é mantido um certo número mínimo de lacunas, servindo de sítios para posterior nucleação e crescimento dos precipitados.

a.2) <u>Precipitação</u>

A segunda etapa do tratamento térmico é o de precipitação, que visa a formação da

segunda fase na forma de finas partículas dispersas homogeneamente no interior dos grãos da fase α (matriz produto). A solução sólida supersaturada α é aquecida a uma temperatura T_p, bem menor que a temperatura T_s, onde a taxa de nucleação seja maior que a velocidade de crescimento da fase β. À temperatura T_p, a composição das partículas de β é dada pelo ponto de composição **b** (Fig.7.7). A morfologia das partículas da fase β e a subsequente resistência mecânica do material dependem tanto da temperatura T_p quanto do tempo de envelhecimento nessa temperatura. Para algumas ligas, a precipitação (ou envelhecimento) pode ocorrer espontaneamente à temperatura ambiente durante um longo período.

Após um apropriado tempo de envelhecimento à temperatura T_p, a liga é resfriada até a temperatura ambiente. Ambos os tratamentos térmicos de solubilização e precipitação são representados esquematicamente na Fig.7.8.

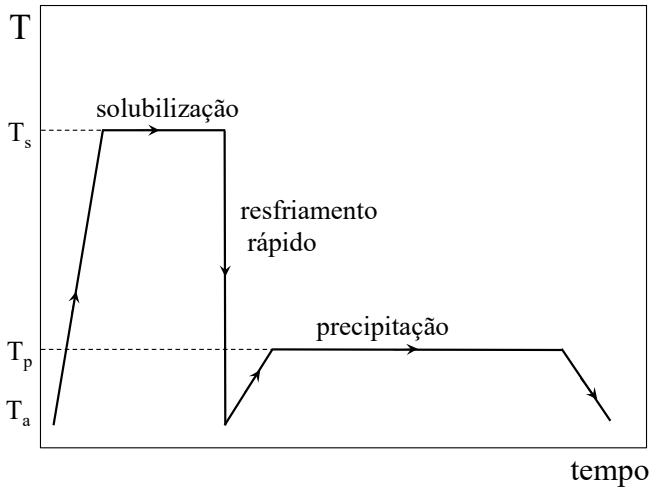


Fig.7.8- Representação esquemática das etapas do tratamento térmico de precipitação.

Se o tempo de precipitação for muito longo, ocorrerá o crescimento excessivo das partículas (coalescimento), com consequente deterioração das propriedades requeridas. Diz-se que houve um **superenvelhecimento**, como mostrado esquematicamente na Fig.7.9.

Nem todas a ligas metálicas podem ser endurecidas por precipitação (envelhecidas) e para que esse fenômeno ocorra algumas condições são necessárias:

- ✓ a liga deve possuir um campo monofásico em alta temperatura e um campo bifásico em baixa temperatura;
- ✓ o precipitado deve ser mais duro que a matriz e, geralmente, o precipitado é um composto intermetálico duro e frágil;
- ✓ a liga deve suportar um resfriamento rápido sem a introdução de tensões residuais que podem resultar em distorção da peça. Ligas de Al são normalmente resfriadas em água

fria (10 a 32ºC) e, quando ocorrem distorções ou trincas, tanto água quente (≈70ºC) como soluções de polímeros a 80ºC são usadas no resfriamento;

- ✓ o precipitado deve ser coerente e sua precipitação deve ocorrer em condições de temperatura e tempo praticáveis.

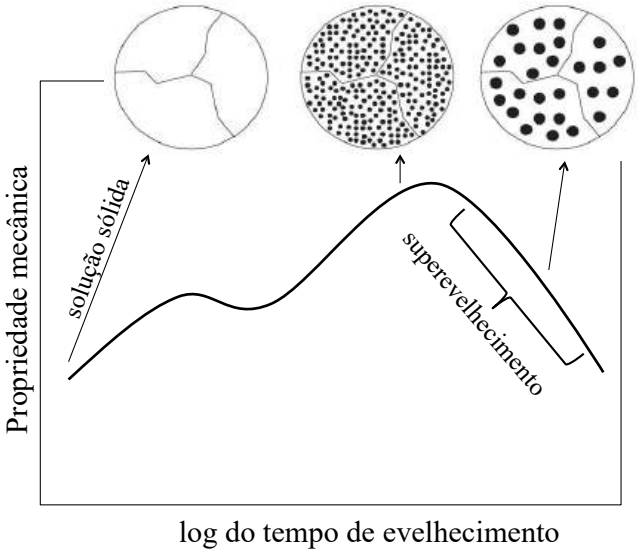


Fig.7.9- Diagrama esquemático mostrando a propriedade mecânica (tensão de resistência, tensão de escoamento ou dureza) e a evolução do tamanho dos precipitados em função do tempo de envelhecimento a uma dada temperatura de precipitação. Adaptada da Ref. 7.3.

b) Mecanismos de endurecimento

A deformação plástica de um material metálico está associada ao movimento de discordâncias sobre planos de deslizamentos da estrutura cristalina e, portanto, há um endurecimento e aumento da resistência mecânica do material quando existem obstáculos a esse movimento. Os precipitados dispersos dentro da matriz são obstáculos ao movimento das discordâncias, o que não ocorre quando os precipitados são nucleados em contornos de grãos.

O endurecimento da liga, avaliado pela dureza, tensão de resistência (ou limite de resistência) e tensão de escoamento (ou limite de escoamento), é proveniente do aumento de tensão necessária para as discordâncias cisalharem e/ou contornarem os precipitados.

Deve-se considerar as relações de coerência entre o precipitado e a matriz. Se o **precipitado for coerente**, as discordâncias em movimento poderão atravessá-lo ou cortá-lo: mecanismo de corte. No caso do **precipitado ser incoerente** as discordâncias em movimento contornam ou encurvam-se em torno dos precipitados para continuarem o seu movimento: mecanismo de Orowan.

As interações entre discordâncias e precipitados dependem do tamanho dos precipitados, do espaçamento entre os precipitados, da relação de orientação cristalográfica entre matriz e

precipitados, da composição química, da estrutura cristalina e da forma dos precipitados.

Os **precipitados coerentes** criam um campo de deformação local dentro da matriz. A combinação de finos precipitados coerentes e campos de deformação localizados é uma barreira efetiva ao movimento de discordâncias. Para o efetivo endurecimento os precipitados devem ser coerentes ou semicoerentes e o mecanismo de corte dos precipitados é o mecanismo de endurecimento.

Quando os precipitados são **grandes e/ou incoerentes**, a tensão necessária para a discordância atravessar o precipitado é muito alta e, dependendo da distância entre os precipitados, torna-se mais fácil a discordância encurvar-se em torno dos precipitados, restaurando-se à frente deles para continuar seu movimento (mecanismo de Orowan).

Quando a liga é superenvelhecida, precipitados incoerentes grandes se desenvolvem e ocorre uma diminuição da resistência mecânica da liga (amaciamento da liga). O pico de resistência mecânica é usualmente atingido quando a liga é envelhecida de modo que os dois mecanismos contribuam para a resistência da liga (Fig.7.10).

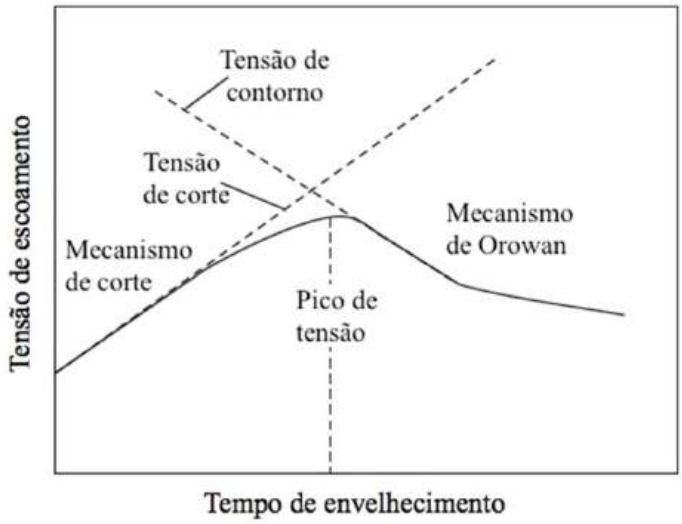


Fig.7.10- Contribuições relativas dos dois mecanismos de endurecimento por precipitação. Adaptada da Ref. 7.3.

c) Teoria da precipitação

c.1) <u>Nucleação e crescimento dos precipitados</u>

A nucleação, crescimento e coalescimento dos precipitados em ligas metálicas são importantes na determinação da microestrutura final e das propriedades mecânicas resultantes. Durante o processo de nucleação, é importante avaliar o tipo de precipitado formado, seu tamanho e sua morfologia, bem como a sua distribuição na matriz, pois esses fatores influenciam as propriedades mecânicas das ligas.

Os sítios de nucleação heterogênea incluem defeitos cristalinos, tais como: contornos de grãos, discordâncias, lacunas e precipitados pré-existentes. As discordâncias atuam como sítios de nucleação somente para precipitados semicoerentes, cuja formação normalmente resulta na geração de discordâncias em decorrência do desajuste do retículo, isto é, da diferença entre os parâmetros de rede do precipitado e da matriz. As lacunas têm um papel importante na nucleação de precipitados coerentes, pois elas permitem uma apreciável difusão a temperaturas onde a difusão não é esperada.

No processo de nucleação heterogênea no estado sólido, as deformações associadas à formação do precipitado contribuem para a barreira de energia na nucleação. A energia livre de Gibbs de deformação, ΔG_ε, tem contribuições da:

- ✓ deformação de coerência associada ao desajuste entre as duas fases, fase matriz α e a nova fase β, quando elas são separadas por interfaces coerentes (β é denominado um precipitado coerente);
- ✓ deformação volumétrica devido a diferença de volume entre as fases α e β.

As deformações associadas com uma interface coerente aumentam a energia total do sistema e, para altos desajustes atômicos entre α e β, torna-se energicamente mais favorável a troca da interface coerente por uma interface semicoerente, com a criação de discordâncias espaçadas periodicamente para acomodar o desajuste na interface, do que o aumento de deformação elástica na rede (Fig.3.37). As discordâncias interfaciais reduzem as deformações de coerência em toda área da interface, mas elas causam distorções locais e contribuem para aumentar energia de superfície da interface semicoerente ($\gamma_s \approx 0{,}2$ a $0{,}5 J/m^2$) em comparação com a interface coerente ($\gamma_c \approx 0{,}05$ a $0{,}2 J/m^2$). Quando a interface é incoerente, ocorre uma redução acentuada das deformações de coerência e a energia de deformação de precipitados incoerentes é essencialmente devido à deformação volumétrica; a interface incoerente tem uma maior energia de superfície ($\gamma_i \approx 0{,}5$ a $1{,}0 J/m^2$). Como a barreira de energia para a nucleação, ΔG^*, é proporcional a γ^3 (equação 5.50), o valor de ΔG^* aumenta consideravelmente se o precipitado é incoerente. Assim, a nucleação sempre começa com a formação de partículas de β tendo interfaces coerentes com a fase α, ou seja, a **nucleação começa com a formação de precipitados coerentes**.

Após a nucleação, os **núcleos crescem pela difusão** de átomos de soluto. Como o precipitado tem uma composição diferente da matriz, o crescimento difusional da partícula envolve a transferência de átomos através da interface matriz/precipitado e a redistribuição dos átomos. O tamanho final e a morfologia de um precipitado são dependentes da taxa de

crescimento das várias interfaces formadas com a matriz. A taxa de crescimento do precipitado com mudança de composição química (a composição da nova fase é diferente da composição da fase matriz) usualmente é um **crescimento controlado por difusão**, que requer difusão de longo alcance (a taxa de difusão na matriz é muito menor do que a taxa com que os átomos atravessam a interface).

Considere o crescimento de um **precipitado esférico** (β) dentro de uma solução supersaturada (α) de composição média (c_B^0, em átomos/m^3). O crescimento do precipitado é controlado por difusão e considera-se que existe equilíbrio local na interface α/β, isto é, c_B^α é a composição da fase α que está em equilíbrio termodinâmico com o precipitado β de composição c_B^β. Na Fig.7.11 é mostrado perfil de concentração, onde $c_B^\alpha(\rho)$ é a composição da fase matriz α em função da coordenada radial ρ. Se o sistema com composição c_B^0 é aquecido até uma dada temperatura, a fase β nucleia e seu raio cresce a uma velocidade ou taxa de crescimento, v_c.

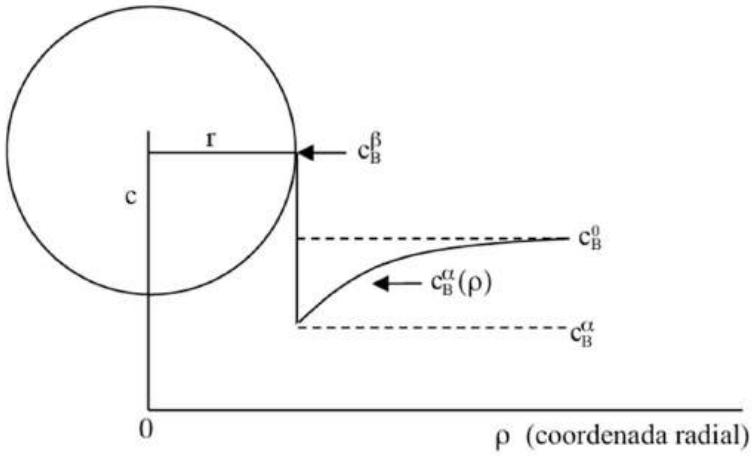


Fig.7.11- Perfil de composição na vizinhança de um precipitado esférico β de raio **r** em crescimento dentro de uma matriz de composição c_B^0.

Supondo o estado quase estacionário (o perfil de concentração na matriz varia muito lentamente com o tempo: ∂c/∂t=0), a solução da 2ª lei de Fick em coordenadas esféricas é aproximadamente:

$$D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial \rho^2}+\frac{2}{\rho}\frac{\partial c}{\partial \rho}\right)=\frac{\partial c}{\partial t} \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{d\rho}\left(\rho^2\frac{dc}{d\rho}\right)=0$$

$$c_B^\alpha(\rho)=\frac{A_1}{\rho}+A_2 \qquad (7.1)$$

onde $c_B^{\alpha}(\rho)$ é a composição da fase matriz (α) a uma distância ρ do centro da partícula β, A_1 e A_2 são constantes; o raio da partícula é r. Condições de contorno: - para $\rho>>r$ ($\rho=\infty$), a composição da fase α é c_B^0; - na interface $\rho=r$, a composição da fase α é c_B^{α}. Aplicando essas condições de contorno na equação (7.1):

$$c_B^0 = A_2 \quad \text{e} \quad c_B^{\alpha} = \frac{A_1}{r} + A_2 \quad \Rightarrow \quad A_1 = r\left[c_B^{\alpha} - c_B^0\right] \tag{7.2}$$

Substituindo os valores das constantes na equação (7.1):

$$c_B^{\alpha}(\rho) = c_B^0 - \frac{r}{\rho}\left[c_B^0 - c_B^{\alpha}\right] \tag{7.3}$$

O gradiente de concentração de B na interface esférica α/β vale:

$$\left[\frac{\partial c_B^{\alpha}(\rho)}{\partial \rho}\right]_{\rho=r} = \frac{c_B^0 - c_B^{\alpha}}{r} \tag{7.4}$$

Em um intervalo de tempo **dt**, o volume do precipitado aumenta de $dV=4\pi r^2 dr$ e a interface avança com uma velocidade $v_c=dr/dt$. Uma quantidade de átomos de soluto B por unidade de tempo é incorporada à fase β (n_β):

$$n_\beta = \left[c_B^{\beta} - c_B^{\alpha}\right]\frac{dV}{dt} = 4\pi r^2\left[c_B^{\beta} - c_B^{\alpha}\right]\frac{dr}{dt} \tag{7.5}$$

onde a concentração é dada em átomos/m^3. No mesmo intervalo de tempo **dt**, uma quantidade de átomos de B por unidade de tempo é removido da fase α (n_α):

$$n_\alpha = J_B A = D^{\alpha} A\left[\frac{\partial c_B^{\alpha}(\rho)}{\partial \rho}\right]_{\rho=r} = \frac{D^{\alpha}}{r} 4\pi r^2\left[c_B^0 - c_B^{\alpha}\right] \tag{7.6}$$

onde J_B é o fluxo difusional de B (átomos/m^2s) , D^{α} é o coeficiente de difusão em volume de B na fase α e $\partial c_B^{\alpha}(\rho)/\partial\rho$ é o gradiente de concentração de B na interface esférica α/β. Aplicando o balanço de massa, $n_\alpha = n_\beta$:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D^{\alpha}}{r}\frac{c_B^0 - c_B^{\alpha}}{c_B^{\beta} - c_B^{\alpha}} \tag{7.7}$$

Integrando entre t=0 e t:

$$r^2(t) - r^2(t=0) = 2D^{\alpha} t \frac{c_B^0 - c_B^{\alpha}}{c_B^{\beta} - c_B^{\alpha}} \tag{7.8}$$

Supondo que $r(t)>>r(t=0)$, o raio do precipitado esférico, r(t), aumenta com $t^{1/2}$. O raio do precipitado cresce parabolicamente com o tempo, que é característico de todo crescimento controlado por difusão. Esse resultado é similar ao obtido no Capítulo 5, item 5.3.2, em que o

precipitado tem uma interface plana com a matriz.

c.2) Morfologia dos precipitados

Durante as transformações de fases no estado sólido a energia do sistema tem duas contribuições: a energia de deformação elástica e a energia superficial que varia com a área interfacial. Nesse contexto, a forma de equilíbrio do precipitado é aquela que minimiza a soma total das magnitudes das contribuições da energia de deformação (ΔG_ε) e das componentes da energia superficial. Se a partícula é limitada por superfícies de áreas A_i e energias de superfície γ_i, a forma da partícula é aquela que minimiza a soma dessas energias:

$$\Delta G_\varepsilon + \sum_i A_i \gamma_i \quad \rightarrow \quad \text{mínimo} \tag{7.9}$$

Efeito da energia superficial sobre a forma dos precipitados

Supondo inicialmente que os precipitados (β) estão dispersos na matriz (α) e que ambos estão **livres de deformação ($\Delta G_\varepsilon \approx 0$)**, a forma e a relação de orientação do precipitado com a matriz são otimizadas para dar uma mais baixa energia superficial:

$$\sum_i A_i \gamma_i \quad \rightarrow \quad \text{mínimo} \tag{7.10}$$

No caso de **precipitados completamente coerentes**, ou seja, α e β têm a mesma estrutura cristalina e similar parâmetro de retículo, a forma de equilíbrio de β é uma **esfera**. Essa situação surge durante os estágios iniciais de muitos tratamentos térmicos de precipitação e β é um precipitado completamente coerente ou uma zona GP (Guinier e Preston). Por exemplo, na liga Al-Ag as zonas GP são regiões ricas em Ag, com diâmetro de ≈10nm (Fig.7.12). Nessa liga os diâmetros atômicos de Al e Ag diferem apenas de 0,7% e as deformações de coerência têm uma contribuição negligenciável para a energia total da liga. Em ligas onde a diferença de diâmetro atômico é maior, a energia de deformação torna-se importante na determinação da forma do precipitado.

No caso de **precipitados semicoerentes** (parcialmente coerentes), em que α e β têm estruturas cristalinas diferentes e existe pelo menos um plano que é aproximadamente idêntico em cada cristal, a forma do precipitado que minimiza a energia superficial é **disco ou placa**. O precipitado é também limitado por interfaces incoerentes. Na Fig.7.13 é mostrada a microestrutura, obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET), de precipitados (θ' – Al_2Cu) com morfologia de placa/disco formados no processo de envelhecimento da liga Al-Cu-Mg (Al-4,62Cu-0,65Mg; % em peso), a 513K por 1,5h. Precipitados com a forma de

placas também ocorrem em outros sistemas: precipitado γ' na liga Al-4% atômico de Ag e precipitado θ' na liga Al-4% em peso de Cu.

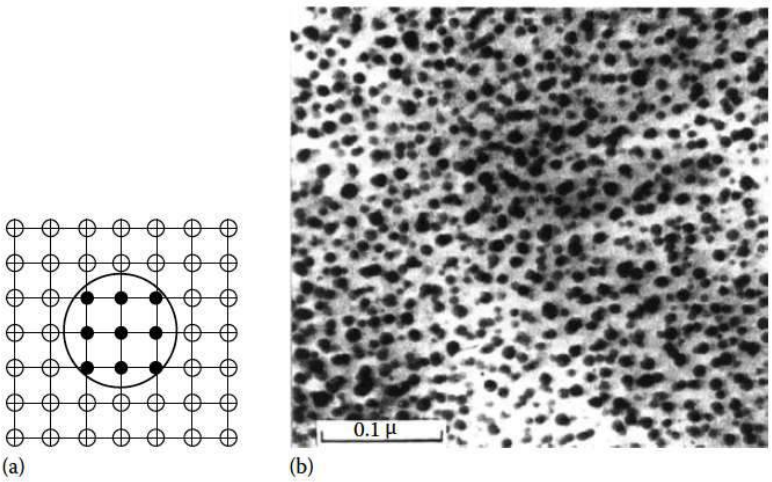


Fig.7.12- a) Precipitado completamente coerente; b) Micrografia eletrônica dos precipitados esféricos ricos em Ag na liga Al-4%atômico de Ag. Ref. 7.1.

No caso de **precipitados incoerentes**, quando α e β têm estruturas cristalinas completamente diferentes, a forma do precipitado que minimiza a energia superficial é uma **esfera**.

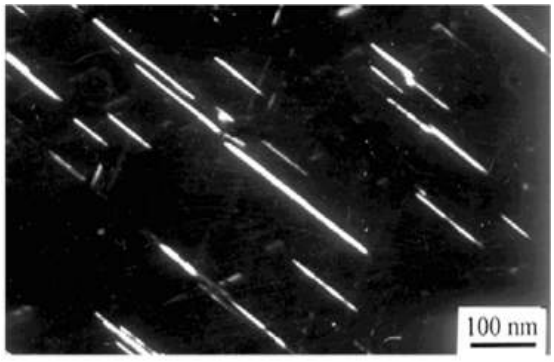


Fig.7.13- Micrografia de precipitados com morfologia de placas/discos formados no processo de envelhecimento da liga Al-Cu-Mg. Microscopia eletrônica de transmissão. Ref. 7.4.

Exemplo 7.1

*Supondo um precipitado semicoerente na forma disco de raio **r** e espessura **h**, determine a razão entre as energias de superfície da interface coerente (base do disco) e da interface incoerente (lateral do disco) em função de **r** e **h**.*

A energia superficial do precipitado vale:

$$\Delta G_{sup} = \sum_{i=1}^{2} A_i \gamma_i = 2\pi r^2 \gamma_c + 2\pi r h \gamma_i$$

Como o volume do precipitado é constante:

$$V = \pi r^2 h \quad \Rightarrow \quad h = \frac{V}{\pi r^2} \quad \Rightarrow \quad \Delta G_{sup} = 2\pi r^2 \gamma_c + \frac{2V}{r}\gamma_i$$

A forma do precipitado minimiza a energia superficial:

$$\frac{d\Delta G_{sup}}{dr} = 4\pi r \gamma_c - \frac{2V}{r^2}\gamma_i = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\gamma_c}{\gamma_i} = \frac{V}{2\pi r^3} = \frac{\pi r^2 h}{2\pi r^3}$$

$$\frac{\gamma_c}{\gamma_i} = \frac{h}{2r} \tag{7.11}$$

Efeito da energia de deformação sobre a forma dos precipitados

Os efeitos das interações elásticas entre a matriz e o precipitado podem ser tão importantes quanto a energia superficial. Os dois efeitos podem competir (equação 7.9) e essa é a razão para mudanças durante o crescimento do precipitado, tal como a perda de coerência.

No caso de **precipitados completamente coerentes**, em geral a energia de deformação elástica total depende da forma e propriedades elásticas da matriz e do precipitado. Contudo, se a matriz é elasticamente isotrópica e ambos, o precipitado (β) e a matriz, têm igual módulo de elasticidade, a **energia de deformação, ΔG_ε, é independente da forma do precipitado** e seu valor é dado por:

$$\Delta G_\varepsilon \approx 4\mu\delta^2 V \tag{7.12}$$

onde μ é o módulo de cisalhamento da matriz, V é o volume do precipitado e $\delta=(a_\beta - a_\alpha)/a_\alpha$ é uma medida do desajuste entre os retículos da matriz (parâmetro do retículo: a_α) e do precipitado (parâmetro do retículo: a_β). Portanto, deformações de coerência produzem uma energia de deformação elástica que é proporcional ao volume do precipitado (V) e aumenta com o quadrado do desajuste do retículo (δ^2).

Se o precipitado e a matriz têm diferentes módulos de elasticidade (E), a energia de deformação não é mais independente da forma do precipitado. Se a **matriz é elasticamente isotrópica**, a energia de deformação é mínima para uma esfera, se o precipitado é mais rígido que a matriz ($E_\beta > E_\alpha$) e mínima para um disco se o precipitado é menos rígido que a matriz ($E_\beta < E_\alpha$). Contudo, normalmente a matriz da maioria dos metais é **elasticamente anisotrópico** e a forma do precipitado que minimiza a energia de deformação é **disco ou placa**.

No caso de **precipitados incoerentes**, a deformação de coerência é nula e a energia de deformação está associada diferença de volume entre as fases α e β. O desajuste de volume é definido como: $\Delta=(V_\beta - V_\alpha)/V_\alpha$. A energia de deformação elástica para um precipitado

homogêneo, incompressível e na forma de elipsoide em uma matriz isotrópica pode ser estimada pela equação proposta por Nabarro (Ref.7.1):

$$\Delta G_{\varepsilon} \approx \frac{2}{3}\mu \Delta^2 V f\left(c/a\right) \tag{7.13}$$

onde μ é o módulo de cisalhamento da matriz e a função f(c/a) é um fator que leva em conta os efeitos da forma do precipitado, como mostrado na Fig.7.14. Observa-se que a esfera tem uma maior energia de deformação, enquanto o disco tem a menor energia de deformação. Se a matriz é elasticamente anisotrópica, a forma geral f(c/a) é preservada e, portanto, a forma de equilíbrio de **precipitados incoerentes é um disco**, com um valor de c/a que equilibra os efeitos opostos da energia de superfície e de deformação.

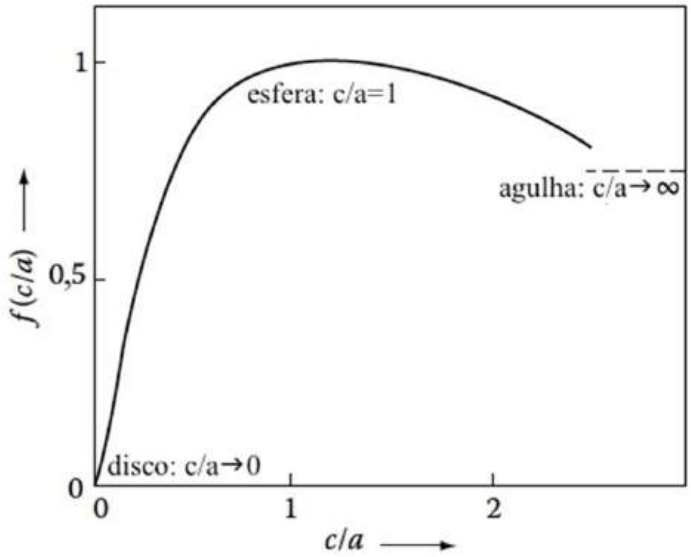


Fig.7.14- Energia de deformação de um precipitado incoerente como uma função da forma do elipsoide, c/a. Adaptada da Ref. 7.1.

Pelo que foi analisado, a forma do precipitado deve satisfazer a equação (7.9). No caso de partículas completamente coerentes a forma depende do desajuste do retículo, δ: - quando δ é pequeno, a forma do precipitado é definida pela minimização da energia superficial e as partículas têm a forma esférica; - quando δ é grande, a forma do precipitado é definida pela minimização da energia de deformação e tem a forma de discos ou placas. No caso de precipitados incoerentes a forma depende da deformação volumétrica, Δ: - quando Δ é pequeno, a forma esférica do precipitado é definida pela minimização da energia superficial; - quando Δ é grande, a forma de disco ou placa dos precipitados é definida pela minimização da energia de deformação.

Perda de coerência

Devido a competição entre a energia de deformação elástica por unidade de volume e a energia superficial, o precipitado, que inicialmente nucleia completamente coerente, perde a coerência com a introdução de discordâncias quando ele cresce e atinge o seu tamanho crítico. A energia de deformação é significativa para precipitados coerentes (equação 7.12), mas não é importante para precipitados não coerentes (semicoerentes e incoerentes).

Supondo que o precipitado é esférico (raio r), a energia livre de Gibbs do sistema para um precipitado coerente vale:

$$\Delta G_{\varepsilon}(c) = \frac{4}{3}\pi r^3 4\mu\delta^2 + 4\pi r^2\gamma_c \tag{7.14}$$

onde γ_c é a energia de superfície da interface coerente.

Se os precipitados têm interfaces incoerentes ou semicoerentes (não coerentes – nc), não existirá energia de deformação, mas existirá uma contribuição extra à energia interfacial, γ_{st} ($\gamma_{nc}=\gamma_c+\gamma_{st}$). A energia livre do sistema para o precipitado não coerente (nc) é:

$$\Delta G_{\varepsilon}(nc) = 4\pi r^2\left(\gamma_c + \gamma_{st}\right) \tag{7.15}$$

Para um dado desajuste atômico δ, $\Delta G_{\varepsilon}(c)$ e $\Delta G_{\varepsilon}(nc)$ variam com o raio, como mostrado na Fig.7.15. Quando **r** é pequeno, o estado de coerência apresenta energia total mais baixa, enquanto é mais favorável para precipitados grandes serem incoerentes ou semicoerentes (dependendo da magnitude de δ). Para o raio crítico (r_c) tem-se $\Delta G_{\varepsilon}(c)=\Delta G_{\varepsilon}(nc)$ e:

$$r_c = \frac{3\gamma_{st}}{4\mu\delta^2} \tag{7.16}$$

Se um precipitado coerente cresce durante o envelhecimento, ele deve perder a coerência quando superar o raio crítico, que ocorre para reduzir a energia de deformação elástica em torno de grandes precipitados.

c.3) Formação de precipitados de transição

Em muitos sistemas onde ocorre o endurecimento por precipitação, a matriz supersaturada se transforma produzindo um ou mais precipitados de transição metaestáveis (precipitados intermediários), antes do aparecimento da fase de equilíbrio. Usualmente os precipitados de transição são cristalograficamente similares à matriz, permitindo a formação de interface coerente de baixa energia durante o processo de formação.

Os precipitados de transição apresentam energia livre de Gibbs maior que que o precipitado de equilíbrio, mas em certas condições se mantêm estáveis em razão de suas

baixas energias de superfície. O aumento da resistência mecânica da liga está associado à manutenção de um ou mais desses precipitados de transição. A formação dos precipitados de transição depende do teor dos elementos que entram na composição da liga, da temperatura e do tempo em que se realiza o tratamento térmico de precipitação. A temperatura é um fator importante para ligas metálicas de mesma composição, já que influi diretamente na difusão atômica e nas taxas de nucleação e crescimento. Assim, alguns precipitados de transição, que se formam a uma determinada temperatura, podem não se formar quando o tratamento térmico de precipitação é realizado a uma temperatura mais elevada.

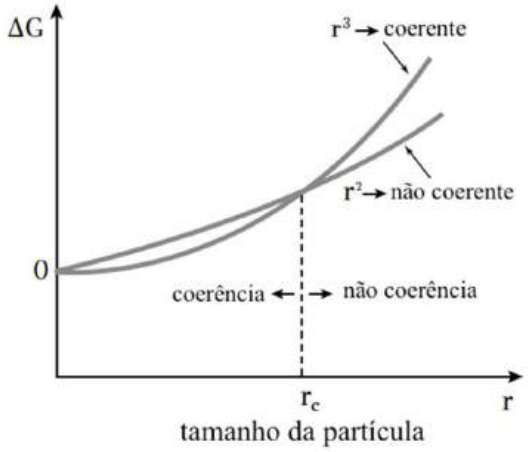


Fig.7.15- Energia livre de Gibbs do sistema (matriz + precipitado) em função do raio do precipitado, para precipitados coerentes e não coerentes esféricos. Adaptada da Ref. 7.1.

Frequentemente, a sequência de precipitação inicia com a formação das **zonas GP** (zonas Guinier e Preston). A alta taxa de formação das zonas GP a baixas e moderadas temperaturas está associada à elevada concentração de lacunas retida na amostra durante o resfriamento rápido, o que resulta em maior difusividade dos átomos de soluto. As zonas GP correspondem a aglomerados de átomos de soluto (zonas enriquecidas de soluto), com dimensões da ordem de 2 a 4nm e coerentes com a matriz (arranjo atômico completamente idêntico com o retículo cristalino da matriz) (Fig.7.16).

As zonas GP correspondem aos primeiros estágios de ordenamento atômico que ocorrem quando uma solução sólida supersaturada é submetida a temperaturas moderadas de envelhecimento. Em vez de formarem imediatamente um novo precipitado com estrutura cristalina distinta, os átomos de soluto passam inicialmente a se aglomerar em pequenas regiões enriquecidas, mantendo exatamente o arranjo cristalino da matriz. Em outras palavras, é importante destacar que as zonas GP não são precipitados verdadeiros no sentido clássico. Elas são regiões extremamente pequenas, onde existe apenas uma concentração localmente

maior de soluto, mas sem transformação de fase ou de estrutura cristalina.

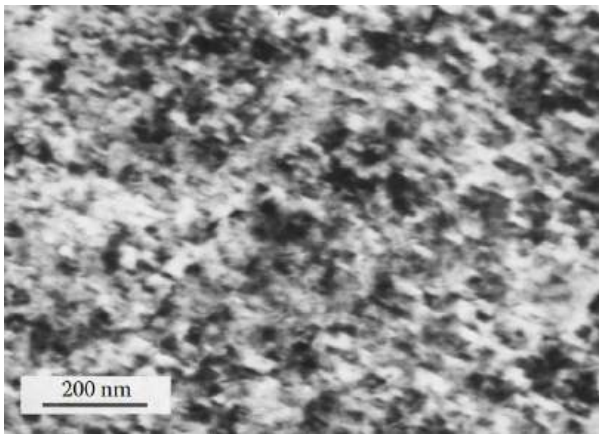


Fig.7.16- Zonas GP formadas em uma liga Al-4% em peso de Cu. Microscopia eletrônica de transmissão. Ref. 7.5.

Considera-se que as zonas de GP se formam por decomposição espinodal (descrita no Cap.08). Existe uma temperatura acima da qual os átomos que formam as zonas GP se dissolvem novamente na rede cristalina da matriz. Para uma liga metálica com uma determinada composição, essa temperatura limite é denominada temperatura *solvus* da zona GP e é muito menor que a temperatura *solvus* da liga determinada pelo diagrama de fases (Fig.7.17). As zonas GP se formam a temperaturas não muito elevadas ou mesmo à temperatura ambiente para algumas ligas metálicas. A presença das zonas GP resulta em um leve aumento da resistência mecânica da liga metálica.

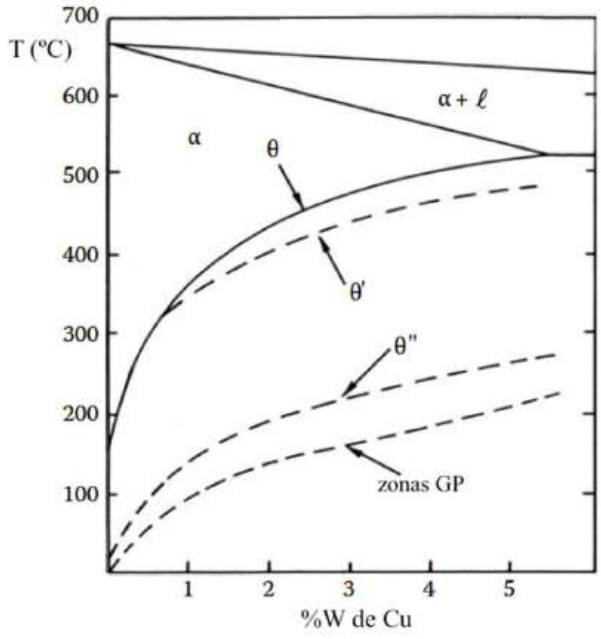


Fig.7.17- Diagrama Al-Cu mostrando a curva solvus das zonas GP. Adaptada da Ref.7.1

Como a **liga Al-Cu** é a mais estudada, devido a sua importância tecnológica, ela será usada para descrever a sequência de precipitação típica que segue à formação das zonas GP:

$$\alpha_{ss} \rightarrow \alpha_1 + \text{zonas GP} \rightarrow \alpha_2 + \theta'' \rightarrow \alpha_3 + \theta' \rightarrow \alpha_4 + \theta \qquad (7.17)$$

onde ss é solução supersaturada, α_n é a matriz com estrutura cúbica de face centrada (CFC), o subscrito n^{th} denota a fase α em cada equilíbrio, θ'' e θ' são os precipitados de transição e θ é o precipitado de equilíbrio. Quando cada novo precipitado se forma, a matriz (α) torna-se mais e mais empobrecida em cobre.

Quando a solução supersaturada se decompõe por meio dos precipitados de transição, a barreira de energia para a nucleação (ΔG^*) correspondente a cada estágio é menor em comparação com a barreira de energia associada com a precipitação direta do precipitado de equilíbrio (Fig.7.18).

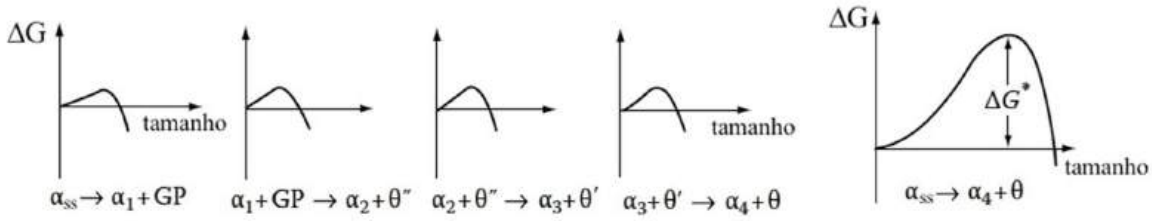


Fig.7.18- Barreiras de energia de ativação de formação dos precipitados de transição comparadas com a do precipitado de equilíbrio (θ). Adaptada da Ref. 7.1.

As zonas GP são completamente coerentes com a matriz (CFC) e, portanto, têm uma baixa energia de superfície, enquanto o precipitado de equilíbrio (θ) tem uma estrutura cristalina tetragonal complexa que pode somente se formar com interfaces incoerentes de alta energia. A formação das zonas GP tem uma barreira para nucleação (ΔG^*) menor que a do precipitado θ.

Os **precipitados θ''** ($CuAl_3$) são coerentes com a matriz e têm uma estrutura cristalina tetragonal de face centrada, que é essencialmente uma estrutura CFC distorcida. Após o aquecimento, os precipitados θ'' nucleiam nas zonas GP pré-existentes, ou seja, as zonas GP tornam-se sítios potenciais de nucleação desses precipitados de transição. Os precipitados θ'' têm a forma de placas ou discos com espessura de até 10nm e diâmetro de até 100nm, e têm todos os lados coerentes (Fig.7.19).

Os precipitados θ', com composição aproximadamente $CuAl_2$, têm uma estrutura tetragonal de corpo centrado. Esses precipitados têm o formato de placas (Fig.7.20), cujas faces maiores são inicialmente coerentes, mas ocorre a perda de coerência quando as placas crescem, enquanto as bordas das placas são incoerentes. Os precipitados θ' nucleiam

heterogeneamente em discordâncias na matriz e nos precipitados θ".

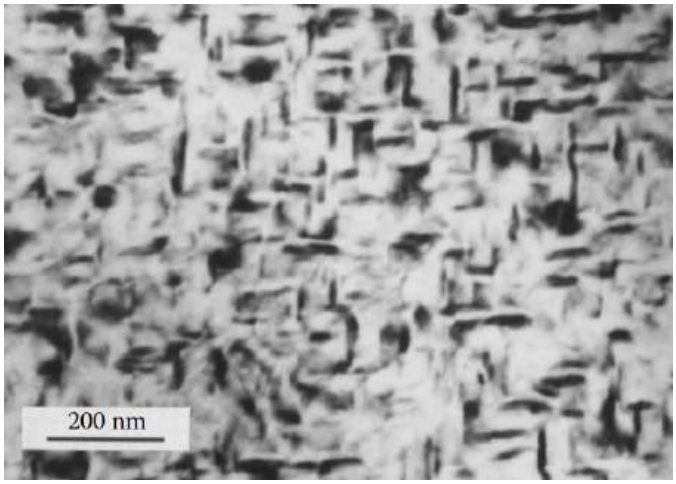


Fig.7.19- Liga Al-4Cu (% em peso) envelhecida para a formação dos precipitados θ". As sombras em torno dos precipitados θ" são devido aos campos de deformação de coerência entre o precipitado e a matriz. Ref. 7.5.

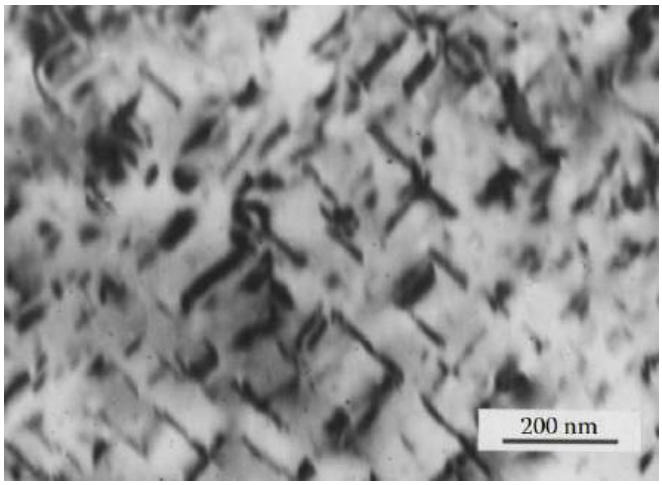


Fig.7.20- Liga Al-4Cu (% em peso) envelhecida para a formação dos precipitados semicoerentes θ'. As sombras em torno dos precipitados θ' são mais fracas que as sombras em torno dos precipitados θ" (Fig.7.18). Ref. 7.5.

Com o aumento do tempo de envelhecimento forma-se o **precipitado de equilíbrio θ**, com composição aproximada $CuAl_2$ e estrutura tetragonal de corpo centrado complexa. Não existem planos com bons ajustes com a matriz e somente interfaces incoerentes são possíveis. O precipitado de equilíbrio nucleia heterogeneamente nos contornos de grãos ou nas interfaces precipitados θ'/matriz α. Observa-se na Fig.7.21 que os precipitados de equilíbrio são grandes.



Fig.7.21- Liga Al-4Cu (% em peso) envelhecida para a formação dos precipitados θ. Ref. 7.1.

O efeito da temperatura de envelhecimento na sequência de precipitação é ilustrado no diagrama TTT (transformação-temperatura-tempo) da Fig.7.22. Observa-se que a uma temperatura de envelhecimento de ≈150ºC, abaixo da curva *solvus* das zonas GP (Fig.7.17 e Fig.7.22), é possível ocorrer a sequência de formação de zonas GP e dos precipitados transição, quando a tempo de envelhecimento aumenta. Quando a temperatura de envelhecimento é de 200ºC, observa-se que as zonas GP não irão se formar e a microestrutura será constituída dos precipitados θ" e/ou θ' dispersos na matriz α; para tempos de envelhecimento muito longos ocorrerá a formação dos precipitados de equilíbrio (θ). Se o envelhecimento é realizado a uma temperatura de 250ºC, entre as curvas *solvus* θ" e θ' (Fig.7.17), o primeiro precipitado será θ', nucleado heterogeneamente em discordâncias. Se o envelhecimento é realizado a uma temperatura acima da curva *solvus* θ', apenas os precipitados de equilíbrio (θ) nucleiam e crescem em contornos de grãos.

Além disso, se uma liga contendo zonas GP é aquecida acima da curva *solvus* dessas zonas, elas dissolverão. Taxas de transformação mais rápidas são associadas com altas taxas de nucleação, o que resulta em uma distribuição de precipitados mais finos.

Na Fig.7.23 é mostrada a curva da dureza Vickers (propriedade que está relacionada à resistência mecânica que um sólido apresenta à penetração quando pressionado por marcadores padronizados) em função do tempo de envelhecimento de uma liga Al-4 Cu (% em peso de Cu), que foi envelhecida a 130ºC.

A dureza aumenta lentamente com a formação das zonas GP e continua a aumentar com a formação dos precipitados θ". A coerência desses precipitados com a matriz causa distorções na mesma e gera um campo de tensões, que combinado com os finos precipitados coerentes, são barreiras efetivas ao movimento das discordâncias, endurecendo a liga. Com o aumento

do tempo de envelhecimento formam-se os precipitados θ' e, eventualmente, o aumento do espaçamento entre os precipitados tornam-se tão grandes que as discordâncias são capazes de curvarem-se entre os precipitados e a dureza começa a diminuir. A máxima dureza é associada com a combinação precipitados θ" e θ'. Finalmente, ocorre a formação dos precipitados de equilíbrio (θ), totalmente incoerentes com a matriz, que tendem a crescer e a formar partículas grosseiras, levando ao superenvelhecimento e à consequente diminuição da dureza.

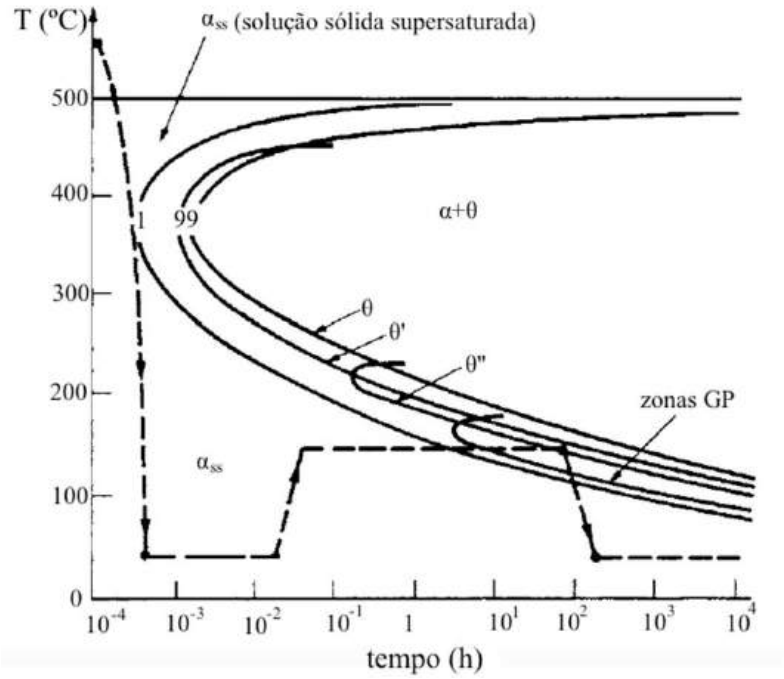


Fig.7.22- Curvas TTT para a liga Al-4Cu (% em peso). Quanto menor a temperatura de envelhecimento maior o correspondente tempo de envelhecimento. Adaptada da Ref. 7.6.

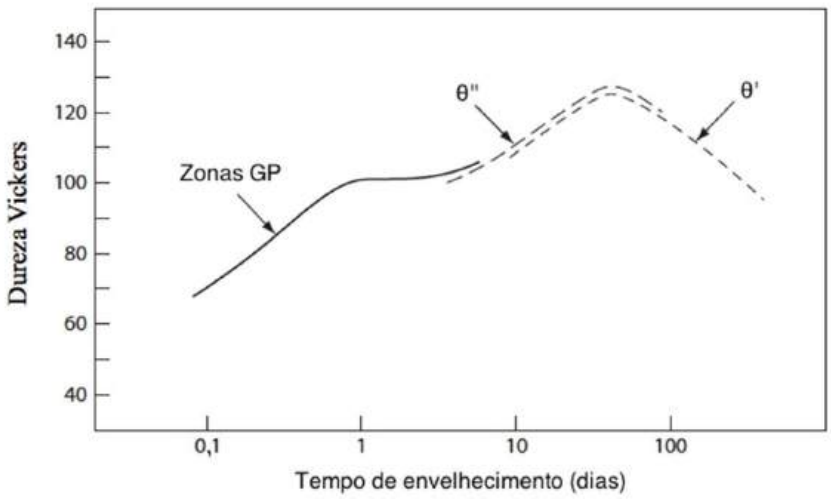


Fig.7.23- Curva da dureza Vickers em função do tempo de envelhecimento de uma liga Al-4Cu (% em peso) envelhecida a 130ºC. Adaptada da Ref. 7.7.

c.4) Efeito da temperatura e composição sobre a curva de envelhecimento

A forma da curva de envelhecimento é, principalmente, uma função de duas variáveis: a temperatura na qual o envelhecimento ocorre e a composição da liga metálica. Como já mencionado, a temperatura interfere diretamente na formação dos precipitados, devido à sua influência nos movimentos atômicos de difusão e nas taxas de nucleação e crescimento.

A difusão aumenta exponencialmente com a temperatura, ou seja, quanto maior for a temperatura mais rápido o pico de dureza será atingido. Na Fig.7.24 é mostrado um conjunto de curvas de envelhecimento para liga Al-4Cu (% em peso) solubilizada a 520ºC/48h e resfriada em água. Observa-se que o pico de dureza da curva de envelhecimento se desloca para a esquerda com o aumento da temperatura. A curva T=30ºC representa um envelhecimento a uma temperatura muito baixa, favorecendo a formação das zonas GP. A precipitação a baixas temperaturas tende a ser lenta, exigindo longo tempos de envelhecimento para se obter aumentos poucos significativos de dureza e resistência mecânica. A precipitação em temperaturas mais altas, como 240ºC, tende a ser mais rápida, mas leva a formação de precipitados mais próximos do equilíbrio e coalescidos, que não resultam em um aumento significativo na dureza e levam a um amaciamento rápido com o tempo. Para uma temperatura de envelhecimento entre 130 e 160ºC tem-se picos de dureza altos ocorrendo em tempos de envelhecimento praticáveis (≈24h).

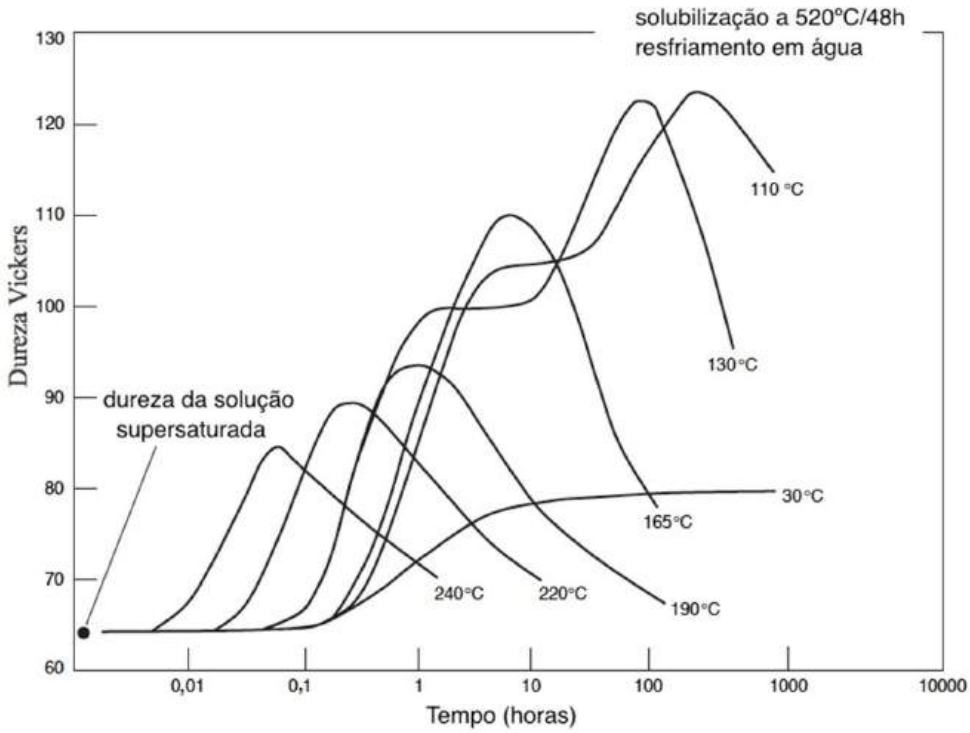


Fig.7.24- Curvas de envelhecimento para a liga Al-4%W_{Cu}. Adaptada da Ref. 7.3.

Na Fig.7.25 é mostrada as curvas envelhecimento de ligas Al-Cu com diferentes composições e envelhecidas a 130ºC, indicando a variação da dureza Vickers em função do tempo de envelhecimento. Pode-se observar os intervalos de tempo de envelhecimento em que as zonas GP e os precipitados θ" e θ' aparecem na microestrutura. Observa-se que o aumento do teor de Cu na liga resulta em uma dureza Vickers maior. Para a liga com 4,5% de Cu, a dureza máxima é alcançada após um tempo de envelhecimento de algumas dezenas de dias.

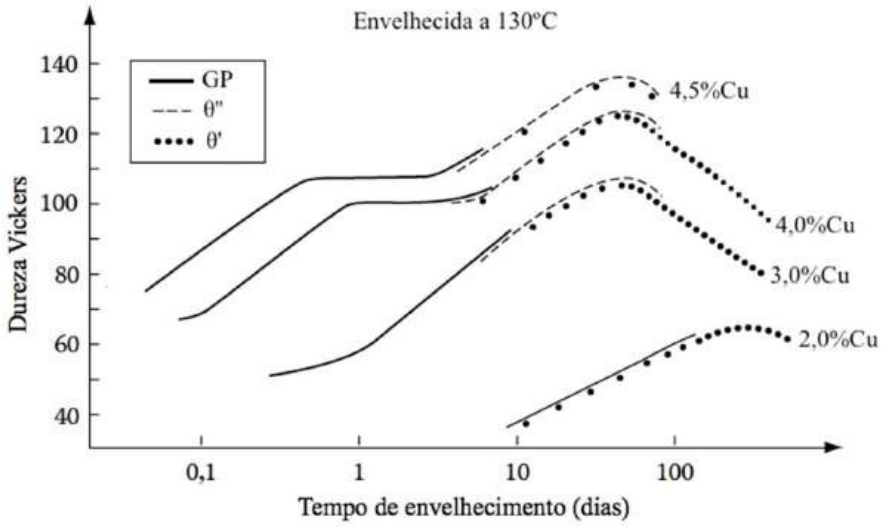


Fig.7.25- Dureza em função do tempo de envelhecimento para diferentes ligas de Al-Cu envelhecidas a 130ºC. Adaptada da Ref. 7.1.

Outras ligas com metal base Al, além de Al-Cu, são endurecíveis por precipitação: Al-Mg-Si, Al-Mg-Cu e Al-Mg-Zn. Superligas com metal base Ni são endurecíveis por precipitação da fase γ' rica em Al e Ti, $Ni_3(Al,Ti)$, e são utilizadas em aeronaves. Similarmente, aços inoxidáveis, ligas de Ti (por exemplo, Ti-6Al-4V, em % em peso) etc. são endurecidos por precipitação e utilizados para uma variedade de aplicações.

c.5) <u>Zonas livres de precipitados</u>

As zonas GP normalmente desenvolvem-se no envelhecimento à temperatura ambiente, devido à alta concentração de lacunas que ficam aprisionadas em solução quando a liga é resfriada rapidamente a partir da temperatura de solubilização.

O excesso de lacunas pode também resultar em uma característica microestrutural denominada zonas livres de precipitação (ZLP), que são zonas sem precipitados na vizinhança de contornos de grãos (Fig.7.26). A formação das ZLP próximas aos contornos de grãos se deve à migração de lacunas para os contornos (sumidouros de lacunas), deixando as regiões

adjacentes aos contornos empobrecidas de lacunas, inibindo o processo de precipitação. As ZLP também podem se formar por outro mecanismo associado com a nucleação de precipitados em contornos de grãos, deixando as áreas adjacentes dos contornos empobrecidas de soluto.



Fig.7.26- Imagem de microscopia eletrônica de transmissão mostrando as zonas livres de precipitados ao longo do contorno de grão em uma liga Al-4% em peso de Cu, envelhecida a 433K por 7200s; os precipitados transgranulares são zonas GP. Ref. 7.8.

As ZLP podem ser eliminadas por um tratamento térmico de envelhecimento em dois estágios. Inicialmente o material é aquecido até uma temperatura não muito elevada, para que o grau de supersaturação não seja significantemente diminuído, permitindo que diversos precipitados sejam nucleados homogeneamente. Isso ajuda a evitar a formação das ZLT e a precipitação de partículas nos contornos de grãos. Em seguida, uma vez que os precipitados já estão devidamente nucleados, a temperatura é elevada para que eles possam crescer mais rapidamente. Além disso, altas temperaturas de solubilização e altas taxas de resfriamento também reduzem as larguras das ZLP.

7.3.3 Coalescimento de precipitados

Enquanto a precipitação pode funcionar como um mecanismo de endurecimento, o **superenvelhecimento** resulta no amaciamento do material. O superenvelhecimento ocorre quando o tratamento térmico é realizado por um tempo excessivamente longo. O superenvelhecimento leva ao coalescimento dos precipitados (*Ostwald ripening*), quando uma alta densidade de pequenos precipitados tendem a coalescer em uma baixa densidade de grandes precipitados com menor área superficial total. A força motriz para o coalescimento de precipitados é a redução da energia superficial: quando o precipitado cresce a área superficial por unidade de volume diminui. No coalescimento nem todas os precipitados continuam a

crescer, somente as maiores continuam a crescer às expensas dos menores que contraem e desaparecem. Com o progresso do envelhecimento, o tamanho médio dos precipitados aumenta, mas o número de precipitados diminui.

O fenômeno do coalescimento é causado pelo aumento do potencial químico do soluto devido ao efeito da curvatura da interface. Supondo um sistema binário (A-B), o potencial químico do componente B (soluto) na fase α no entorno da interface da partícula β esférica é uma função do seu raio de curvatura (r) (em anexo; texto da Ref. 7.9):

$$\mu_B^{\alpha}(r) = G_B^0 + V^{\beta}\frac{2\gamma}{r} \tag{7.18}$$

onde $\mu_B^{\alpha}(r)$ é o potencial químico do componente B na fase α no entorno da partícula, G_B^0 é a energia livre de Gibbs de B puro, V^{β} é o volume molar da fase β e γ é a energia de superfície. Se o sistema contém duas partículas esféricas de raios $\mathbf{r_1}$ e $\mathbf{r_2}$ (Fig.7.27), a partícula de menor raio tem um maior potencial químico do componente B na fase α no seu entorno:

$$\mu_B^{\alpha}(r_1) = G_B^0 + V^{\beta}\frac{2\gamma}{r_1} \quad \text{e} \quad \mu_B^{\alpha}(r_2) = G_B^0 + V^{\beta}\frac{2\gamma}{r_2}$$

$$\text{Como: } r_2 < r_1 \quad \Rightarrow \quad \mu_B^{\alpha}(r_2) - \mu_B^{\alpha}(r_1) = 2\gamma V^{\beta}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right) > 0 \tag{7.19}$$

O gradiente de potencial químico, associado à diferença entre os potenciais químicos de B, leva a um fluxo difusional de B na matriz α do precipitado de raio menor ($\mathbf{r_2}$) para o precipitado maior de raio ($\mathbf{r_1}$), de modo que os precipitados maiores crescem às expensas dos precipitados menores que tendem a desaparecer.

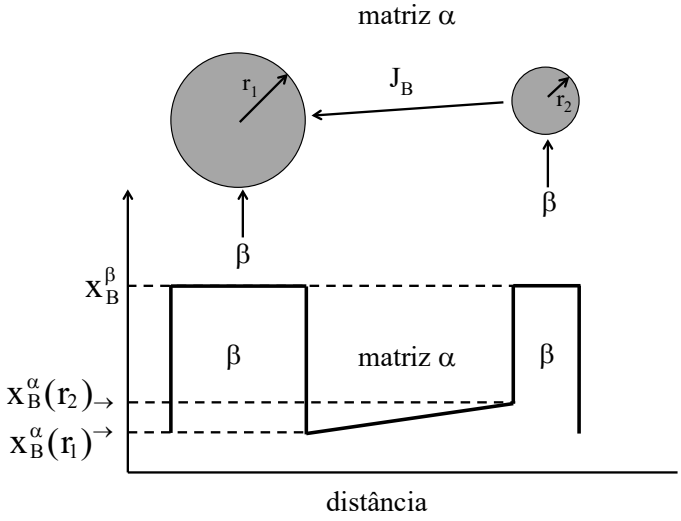


Fig.7.27- Difusão dos átomos de B (fluxo difusional - J_B) na matriz α da partícula menor para a partícula maior; perfil de composição mostrando o gradiente de concentração na fase α no entorno das partículas: $x_B^{\alpha}(r_2) > x_B^{\alpha}(r_1)$.

Supondo que a difusão volumétrica é o fator de controle da taxa de coalescimento, a seguinte relação pode ser obtida:

$$r^3 - r_0^3 = k\,t \tag{7.20}$$

onde r é o raio médio da partícula do precipitado no instante t, r_0 é o raio médio da partícula no instante t=0 e k é uma constante proporcional à temperatura. Observa-se que a taxa de coalescimento irá aumentar rapidamente com o aumento da temperatura.

7.3.4 Envelhecimento natural

Além do envelhecimento artificial em ligas metálicas, no qual ocorre a precipitação sob condições controladas de temperatura e tempo, existe o envelhecimento natural. O tratamento térmico de envelhecimento natural consiste em, após a solubilização e resfriamento rápido, manter o material à temperatura ambiente para que ocorra a precipitação e consequente aumento de resistência mecânica da liga.

Em algumas ligas suficiente precipitação ocorrerá em poucos dias à temperatura ambiente, produzindo produtos estáveis com propriedades adequadas para várias aplicações. As ligas com lentas reações de precipitação à temperatura ambiente são sempre envelhecidas artificialmente.

Algumas ligas de Al são utilizadas na fabricação de rebites usados em aeronaves, que são aplicados enquanto dúcteis e deixados envelhecer naturalmente, ou seja, os rebites endurecem após a sua aplicação nos componentes que serão ligados. Normalmente esses rebites são armazenados sob condições refrigeradas, onde a baixa temperatura irá retardar o endurecimento até a sua utilização.

7.4 TRANSFORMAÇÃO DE FASE EUTETOIDE

7.4.1 A transformação eutetoide

Em um sistema binário a decomposição eutetoide é uma transformação (usualmente denominada de reação) no estado sólido envolvendo três fases e ocorre por nucleação e crescimento por meio do mecanismo difusional. No resfriamento, uma fase sólida metaestável γ se transforma na mistura de duas fases sólidas mais estáveis, α e β, e no aquecimento ocorre a transformação inversa:

$$\gamma \underset{\text{aquecimento}}{\overset{\text{resfriamento}}{\rightleftarrows}} \alpha + \beta \tag{7.21}$$

Em sistemas binários, à pressão constante, o eutetoide é um ponto invariante (E) no qual três fases coexistem em equilíbrio, com composições químicas fixas e a uma temperatura T_E

representada por uma linha horizontal no diagrama de fases, conhecida como a isoterma da transformação eutetoide (Fig.7.28). Transformações eutetoides podem também ocorrer em sistemas ternários, onde uma única fase se transforma simultaneamente em três fases.

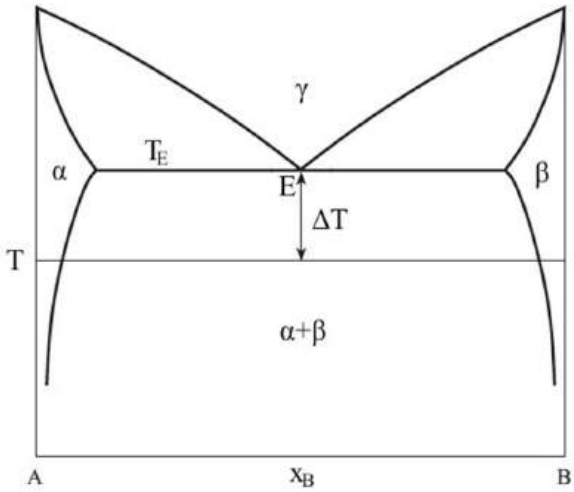


Fig.7.28- Diagrama de fases binário A-B ilustrando a transformação eutetoide. T_E – temperatura eutetoide; x_B – fração molar do componente B.

A transformação eutetoide envolve a formação de fases com diferentes composições da fase matriz (fase inicial), o que requer difusão de longo alcance. Como a transformação envolve somente fases sólidas, onde a difusão é mais lenta, condições de não equilíbrio tornam-se mais importantes do ponto de vista comercial.

Um importante sistema onde ocorre a transformação eutetoide é a **liga Fe-C** (aços), cujo produto da transformação eutetoide é denominado de perlita (constituinte: 2 fases). No diagrama de fases Fe-Fe_3C (Fe_3C=θ – cementita), a transformação eutetoide ocorre a ≈727ºC em condições de resfriamento de equilíbrio: $\gamma \rightarrow \alpha + \theta$. A fase austenita (γ - solução sólida de C no Fe com estrutura CFC) com 0,76% em peso de C se transforma em perlita, que é uma mistura das fases ferrita (α - solução sólida de C no Fe com estrutura CCC) e cementita (θ) (Fig.7.29). Além dos aços (sistema Fe-C), a transformação eutetoide ocorre em outros sistemas de ligas não ferrosas: Cu-Al, Cu-Sn, Al-Zn, Cu-Zr e em algumas ligas binárias de Ti.

7.4.2 Estrutura do constituinte eutetoide

Em condições de equilíbrio, a fase γ não existe abaixo da temperatura eutetoide, como mostrado na Fig.7.28. Em condições de não equilíbrio, a fase γ pode existir no estado metaestável abaixo da temperatura eutetoide e tende a decompor-se para formar as fases mais estáveis. A transformação eutetoide não ocorre instantaneamente se a liga é resfriada em condições de não equilíbrio.

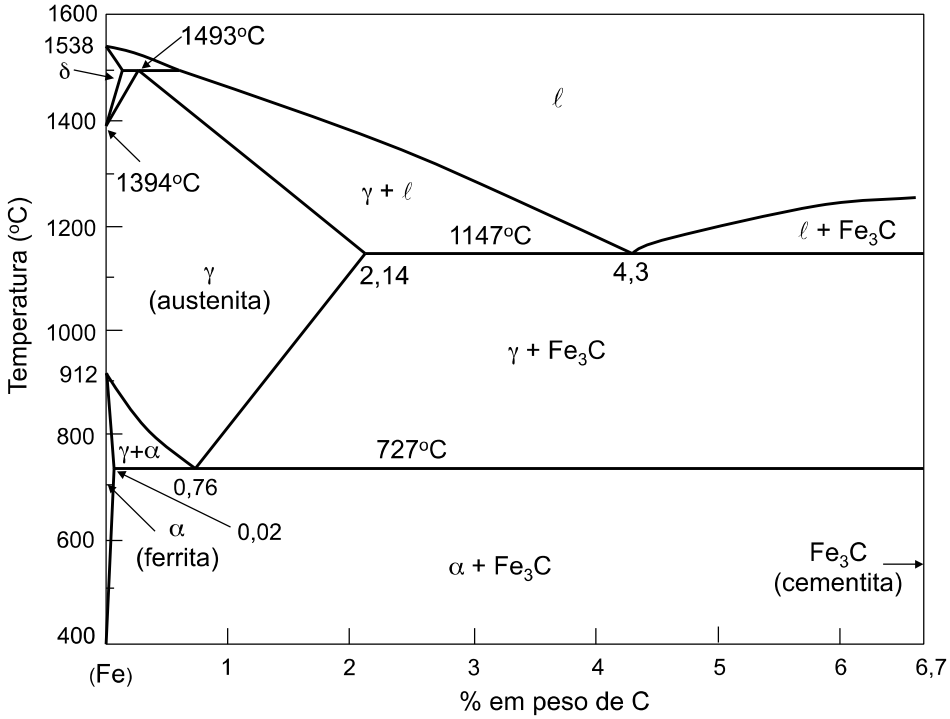


Fig.7.29- Diagrama de fases Fe-Fe_3C. P=1atm. Adaptada da Ref. 7.10.

No resfriamento em **condições de equilíbrio**, cada uma das fases que se formam na transformação eutetoide tem composição química própria e o constituinte eutetoide tem um arranjo de lamelas alternadas das fases α e β. Essas fases crescem cooperativamente, dividindo uma frente comum de transformação com a fase matriz γ, e as lamelas das duas fases nucleadas uma após a outra resultam na formação de uma colônia eutetoide. Tais colônias continuam a crescer, por meio do avanço da frente de transformação (contorno da colônia), até que ocorra o encontro com as demais colônias e a completa transformação da fase γ. Na Fig.7.30 é mostrada a microestrutura onde uma colônia de perlita avança sobre o grão austenítico em uma liga Fe-C durante a transformação eutetoide.

Nas ligas hipoeutetoides, que têm composição menor que a composição eutetoide (esquerda do ponto eutetoide), a transformação começa com a formação da fase proeutetoide (fase α no diagrama da Fig.7.28) e é seguida pela transformação isotérmica da fase γ restante no constituinte eutetoide. Análise análoga é feita para ligas hipereutetoides, que têm composição maior que a composição eutetoide. Na Fig.7.31 é mostrada a microestrutura de uma liga Fe-C hipoeutética (0,5% em peso de C).

Como a transformação eutetoide no estado sólido é lenta, a **transformação a uma temperatura subcrítica** (super-resfriamento ΔT, Fig.7.28) torna-se possível. Se a liga é resfriada rapidamente até a temperatura T ($T=T_E-\Delta T$) e mantida nessa temperatura, a

transformação ocorrerá a uma taxa característica dessa temperatura. Os nódulos do constituinte eutetoide nucleiam nos contornos de grãos e crescem com velocidade radial aproximadamente constante na fase original γ. Para super-resfriamentos pequenos, o número de nódulos do eutetoide que nucleiam é relativamente pequeno e os nódulos podem crescer como hemisférios sem interferir um com o outro. Para grandes super-resfriamentos, a taxa de nucleação é muito maior e ocorre a saturação de sítios, isto é, todos os contornos da fase γ tornam-se rapidamente cobertos de nódulos que crescem juntos formando camadas do eutetoide. O termo colônia é algumas vezes usado em referência a uma região do nódulo do constituinte eutetoide dentro do qual as fases crescem na mesma direção.

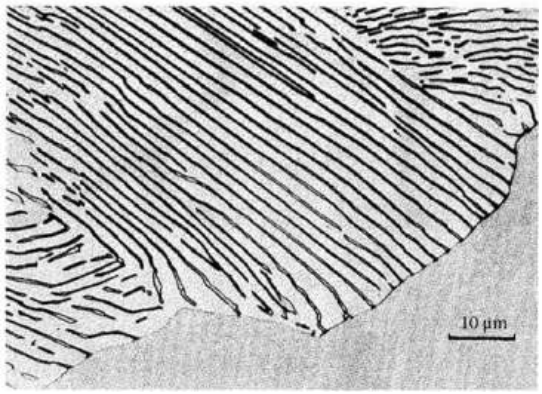


Fig.7.30- Colônia de perlita avançando sobre o grão austenítico. Lamela clara: ferrita; lamela escura: cementita. Ref. 7.1.

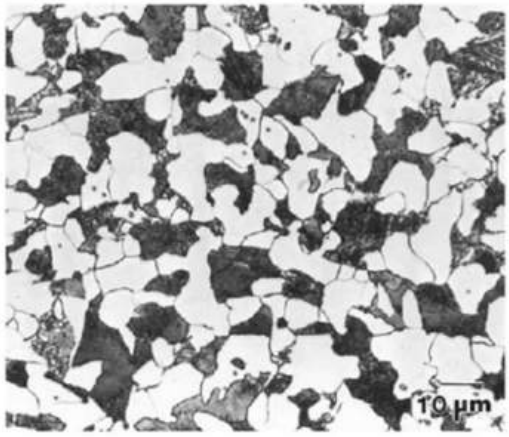


Fig.7.31- Microestrutura do aço hipoeutetoide (0,4% em peso de C): ferrita proeutetoide - regiões claras; perlita – regiões escuras. Ref. 7.11.

7.4.3 Nucleação e crescimento

A transformação eutetoide é um processo que ocorre por **nucleação heterogênea**, onde no primeiro estágio a fase α ou β nucleia no contorno de grão da fase γ. Qual fase nucleia primeiro depende da estrutura do contorno de grão e da composição química da liga. Supondo

que a fase β (rica em soluto B) é a primeira a nuclear, a fase γ em torno desse núcleo tornar-se-á pobre de átomos B, que aumentará a força motriz para a formação da fase α adjacente à fase β. Esse processo se repete fazendo com que as lamelas de α+β cresçam lateralmente ao longo do contorno de grão e para frente (Fig.7.32).

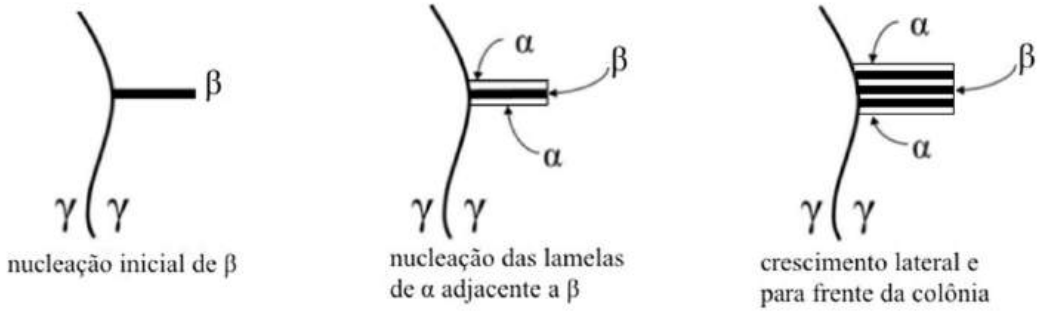


Fig.7.32- Nucleação heterogênea das fases α e β no contorno entre dois grãos γ. Adaptada da Ref. 7.12.

A força motriz para o **crescimento da colônia do eutetoide**, para um dado super-resfriamento ΔT (Fig.7.28), surge da diferença de composição de soluto (B) dentro da fase inicial γ, ocorrendo a redistribuição por difusão dos átomos B. No crescimento da colônia do eutetoide, o átomo B é transportado pelo mecanismo de difusão em volume através da fase matriz γ, das bordas da lamela da fase α para a lamela vizinha da fase β. Supondo que as interfaces α/β, α/γ e β/γ são planas, a força motriz para a difusão é a diferença de concentração do soluto B (fração molar de B) na fase γ, $x_B^{\gamma\alpha} - x_B^{\gamma\beta}$, ilustrada na Fig.7.33a, onde $x_B^{\gamma\alpha}$ e $x_B^{\gamma\beta}$ são as frações molares do soluto B na fase γ em equilíbrio com as fases α e β, respectivamente. Essas composições podem ser obtidas da extrapolação das curvas de contornos de fases γ/α+γ e γ/γ+β do correspondente diagrama de fases (Fig.7.33a).

Na Fig.7.33b é ilustrado o crescimento da colônia α+β na temperatura subcrítica (super-resfriamento ΔT) e são rotuladas as composições químicas das fases.

O espaçamento interlamelar (λ), indicado na Fig.7.33b, diminui quando o super-resfriamento (ΔT) abaixo da temperatura eutetoide aumenta. Essa relação entre λ e ΔT pode ser estimada supondo um volume do eutetoide de profundidade δ e espaçamento interlamelar λ crescendo na direção dos x positivos. Se o eutetoide cresce de **dx** na direção +x, o volume da fase γ que é transformada no eutetoide é $dV=\lambda\delta dx$. A energia livre de Gibbs disponível para formar o volume dV do eutetoide é (equação 5.5):

$$\Delta G = \Delta H\left(\frac{T_E - T}{T_E}\right)\lambda\,\delta\rho\,dx \tag{7.22}$$

onde ΔG é a energia livre de Gibbs em J, ΔH é a entalpia de transformação em J/kg, ρ é a densidade, T_E é a temperatura eutetoide e T é a temperatura de transformação. O volume de eutetoide formado leva a um aumento na energia superficial da interface α/β. O aumento da área interfacial é $2\delta dx$ (duas interfaces α/β) e a energia superficial é:

$$\Delta G_{sup} = 2\delta\gamma\,dx \tag{7.23}$$

onde γ é a energia de superfície associada à interface α/β. O crescimento do eutetoide somente pode ocorrer se a energia superficial não excede a energia livre de Gibbs do sistema. Portanto, a condição para o crescimento pode ser determinada impondo que $\Delta G = \Delta G_{sup}$:

$$\Delta H\left(\frac{T_E - T}{T_E}\right)\lambda\rho = 2\gamma \quad \Rightarrow \quad \Delta H\left(\frac{\Delta T}{T_E}\right)\lambda\rho = 2\gamma \tag{7.24}$$

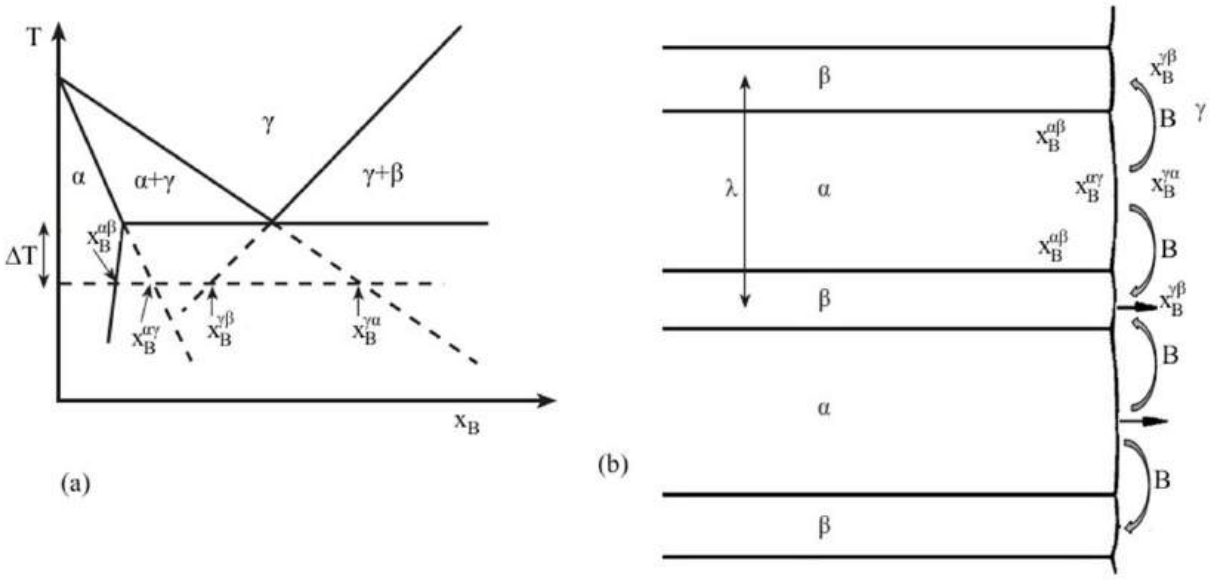


Fig.7.33- a) Composições químicas das fases na temperatura subcrítica (super-resfriamento ΔT); b) estrutura lamelar $\alpha+\beta$ do eutetoide crescendo para dentro da fase γ. λ é o espaçamento interlamelar; $x_B^{\alpha\gamma}$ e $x_B^{\alpha\beta}$ são as frações molares de B na fase α em equilíbrio com as fases γ e β, respectivamente. Adaptada da Ref. 7.12.

Este é um tratamento simples que negligência o termo associado à energia de deformação. Além disso, na variação de entalpia por unidade de massa foi suposto que a fase γ e o eutetoide têm a mesma capacidade térmica. De qualquer maneira, a equação (7.24) sugere três importantes resultados sobre a transformação eutetoide:

- ✓ o espaçamento interlamelar do eutetoide, λ, diminui com a abaixamento da

temperatura de transformação (aumento do super-resfriamento);

- ✓ o valor mínimo do espaçamento interlamelar é determinado pela energia livre de Gibbs total disponível no sistema;
- ✓ existe uma relação linear entre o recíproco do espaçamento interlamelar e a temperatura de transformação.

A velocidade de crescimento do avanço das colônias de perlita em **ligas binárias Fe-C**, suposta constante, está relacionada com a difusão intersticial de carbono através da austenita para as extremidades das lamelas de cementita (Fe_3C) e é proporcional à difusividade do carbono na austenita e ao quadrado do super-resfriamento:

$$v_c \propto D_C \left(\Delta T\right)^2 \tag{7.25}$$

onde D_C é o coeficiente de difusão em volume de carbono na austenita. A velocidade ou taxa de crescimento da perlita aumenta quando a temperatura de transformação é abaixada, pois a força motriz da transformação é aumentada. Contudo, como a transformação é também controlada pela difusão, a distância de difusão deve ser reduzida para compensar a diminuição na difusividade com a diminuição da temperatura. Portanto, quando a temperatura de transformação é abaixada o espaçamento interlamelar diminui.

No crescimento de eutetoides em **soluções sólidas substitucionais,** a difusão em volume é muito lenta e não explica os valores observados experimentalmente para a velocidade de crescimento do eutetoide. Nesses casos, a difusão ocorre através da interface colônia/matriz e a velocidade de crescimento é proporcional ao cubo do super-resfriamento:

$$v_c \propto D_{int} \left(\Delta T\right)^3 \tag{7.26}$$

onde D_{int} é o coeficiente de difusão na interface.

A **cinética de transformação eutetoide** pode ser descrita usando a equação de JMAK e, por consequência, pelas curvas TTT (Transformação-Temperatura-Tempo). A temperaturas de transformação mais altas, ou seja, para pequenos super-resfriamentos (abaixo da temperatura T_E), o espaçamento interlamelar é grande. Para pequenos super-resfriamentos a transformação eutetoide leva um tempo relativamente longo para nuclear (tempo de incubação). Quando o super-resfriamento aumenta, o tempo de incubação diminui rapidamente, embora a transformação ocorra a temperaturas mais baixas. O espaçamento interlamelar torna-se menor quando a temperatura diminui (maior super-resfriamento). Eventualmente o tempo de incubação atinge um mínimo e começa a aumentar novamente. Na Fig.7.34 é mostrado o diagrama TTT para a liga $Cu_{50}Zr_{50}$.

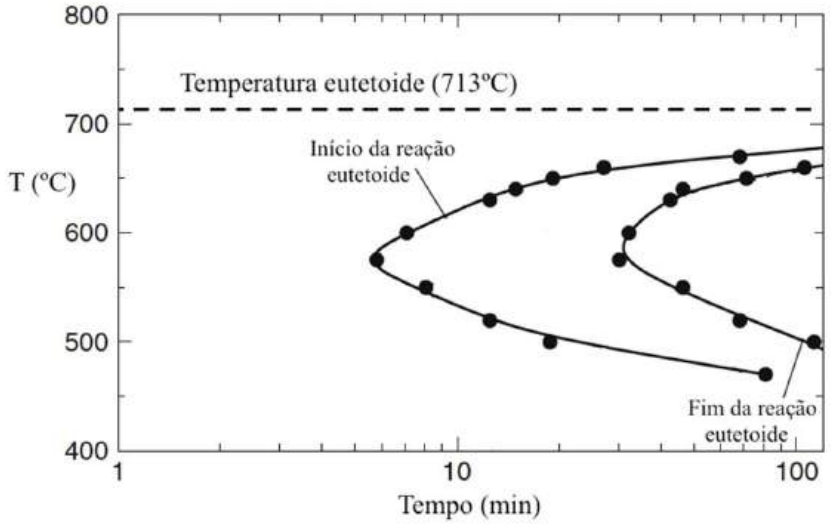


Fig.7.34- Diagrama TTT da liga eutetoide $Cu_{50}Zr_{50}$. Adaptada da Ref. 7.13.

7.4.4 Precipitação celular

Morfologicamente, a precipitação celular ou descontínua é parecida com a transformação eutetoide, em que uma fase γ se decompõe em precipitados lamelares das fases α e β. No entanto, a transformação eutetoide é controlada pela difusão volumétrica e, portanto, ocasiona um perfil de concentração contínuo na matriz não transformada à frente da interface de separação com o produto transformado (Fig.7.35a). Na precipitação celular, a transformação é controlada pela difusão interfacial e gera uma descontinuidade abrupta na concentração do soluto através do contorno de grão (Fig.7.35b).

Durante a precipitação celular, a segunda fase nucleia no contorno de grão, que se move com o avanço da precipitação. Essa interface atua como uma frente de transformação que avança sobre a matriz supersaturada do grão adjacente, originando uma estrutura lamelar. As lamelas crescem de forma cooperativa, decorrente da partição dos átomos de soluto (Fig.7.36).

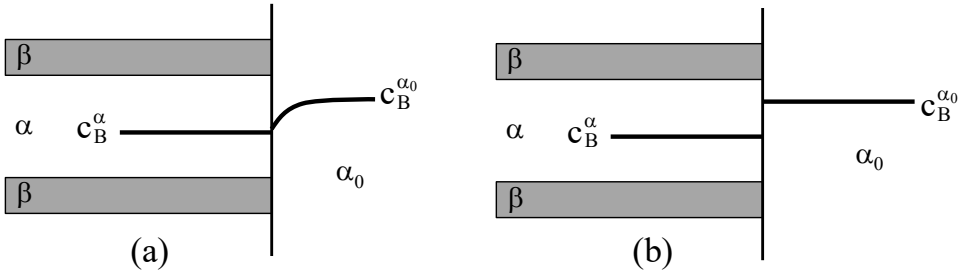


Fig.7.35- Perfil de concentração de um soluto (c_B) à frente da interface entre a região transformada e a não transformada (α_0): a) transformação eutetoide; b) precipitação celular.

A precipitação celular é uma transformação que ocorre quando uma matriz supersaturada, α_0, se decompõe no tratamento térmico de envelhecimento em uma estrutura bifásica: - fase α com a mesma estrutura cristalina da fase original, porém empobrecida em soluto; - fase β precipitada. Simbolicamente, a transformação é representada por: $\alpha_0 \rightarrow \alpha+\beta$.

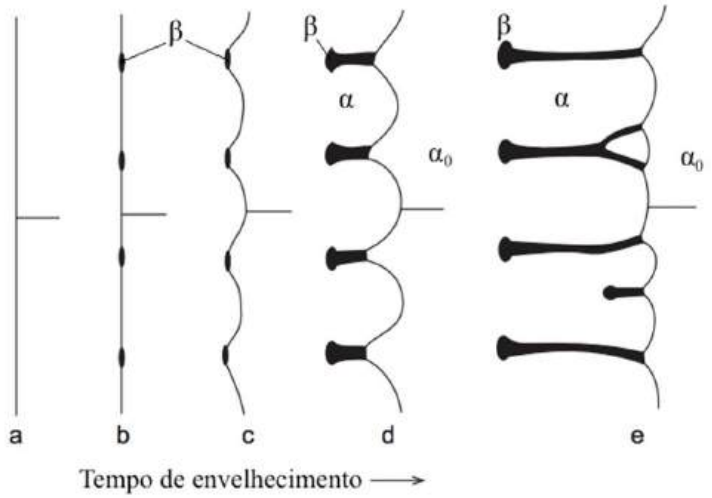


Fig.7.36- Figura ilustrativa mostrando uma possível sequência de passos durante o desenvolvimento da precipitação celular. Adaptada da Ref. 7.14.

Na Fig.7.37 é mostrada a estrutura lamelar formada pela precipitação celular ou descontínua em uma liga Mg-10Al (% em peso), revelada por microscopia eletrônica de varredura. A precipitação celular é uma transformação comum em muitas ligas metálicas binárias e ternárias: Mg-Al, Cu-Ti, Ag-Cu, Cu-Be, Cu-Ni-Cr e outras.

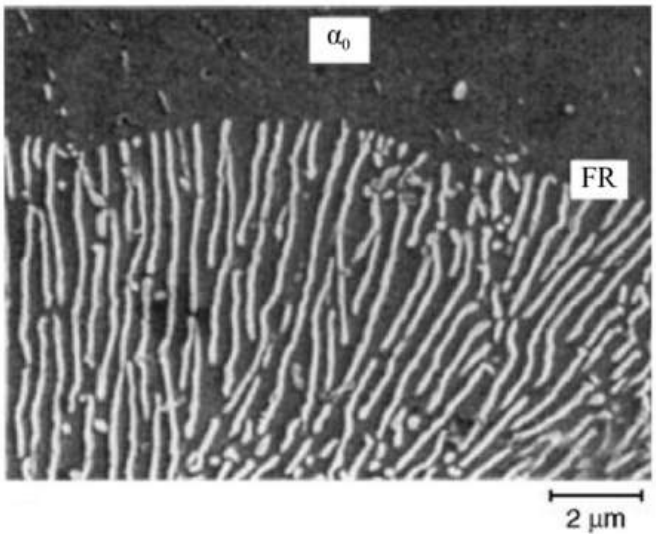


Fig.7.37- Precipitação celular: estrutura lamelar da liga Mg-10Al (% em peso) envelhecida a 500K por 40min, obtida por microscopia eletrônica de varredura. FR – frente da reação; α_0 – solução sólida supersaturada. Ref. 7.15.

7.5 TRANSFORMAÇÕES MASSIVAS

7.5.1 Natureza da transformação massiva

A transformação massiva é uma mudança de estrutura cristalina no estado sólido termicamente ativada, sem alteração da composição química (invariância na composição), que ocorre em muitas ligas metálicas e em vários metais puros. Nessa transformação, a estrutura cristalina da fase matriz muda para a nova estrutura durante o resfriamento ou aquecimento e o crescimento dos novos grãos é acompanhado pelo movimento de interfaces incoerentes, frequentemente a velocidades de vários cm/s.

As transformações massivas exibem características de nucleação e crescimento associadas com ativação térmica. Somente poucos saltos atômicos devem ser suficientes para transferir cada átomo de uma estrutura para outra e a mobilidade atômica é limitada na região da interface. As transformações massivas são um exemplo de transformações predominantemente **controladas pela interface**, envolvendo somente difusão localizada.

Em ligas metálicas sólidas existem dois tipos de transformação de fases com invariância na composição e com altas taxas de crescimento: as transformações massivas e martensíticas. A **transformação martensítica** ocorre por um movimento cooperativo dos átomos através da interface e resulta em uma mudança de forma na região transformada. A transformação martensítica é adifusional, ou seja, ela ocorre sem qualquer difusão atômica. A unidade martensítica cresce preferencialmente em alguma direção e não pode cruzar um contorno de grão da fase matriz. A **transformação massiva** usualmente ocorre com aproximadamente a mesma taxa em todas as direções e pode facilmente atravessar os contornos de grãos da fase matriz (essa situação permite que vários grãos da fase matriz sejam absorvidos com o crescimento do grão massivo). Além disso, a transformação massiva é ativada termicamente, ou seja, ocorre pelo mecanismo difusional.

Várias ligas metálicas e metais puros podem exibir transformações massivas, tais como: - Ti puro: [(CCC)$\rightarrow$(HC)$_m$]; - Fe-C: [(CFC)$\rightarrow$(CCC)$_m$]; - Cu-Zn [(CCC)$\rightarrow$(HC)$_m$]; Ag-Al [(CCC)$\rightarrow$(HC)$_m$]; Ag-Cd [(CCC)$\rightarrow$(HC)$_m$]; Ag-Zn [(CCC)$\rightarrow$(CFC)$_m$], onde CCC é a estrutura cúbica de corpo centrado, CFC é estrutura cúbica de face centrada, HC é a estrutura hexagonal compactada e o subscrito **m** indica a fase produto da transformação massiva.

A microestrutura da amostra que sofre uma transformação massiva usualmente exibe contornos de grãos irregulares, consistindo em uma mistura de seções planas e curvas. Exemplos típicos de microestruturas são mostradas em Fig.7.38 e 7.39. Na Fig.7.38 é mostrada a microestrutura (ferrita massiva) que resulta da transformação massiva na liga Fe-0,003% em peso de C resfriada a 50ºC/s. Na Fig.7.39 é mostrada a microestrutura constituída

da fase massiva α_m, formada nos contornos de grãos e dentro dos grãos da fase matriz β, durante a transformação parcial na liga Cu-37,5% atômica de Zn.

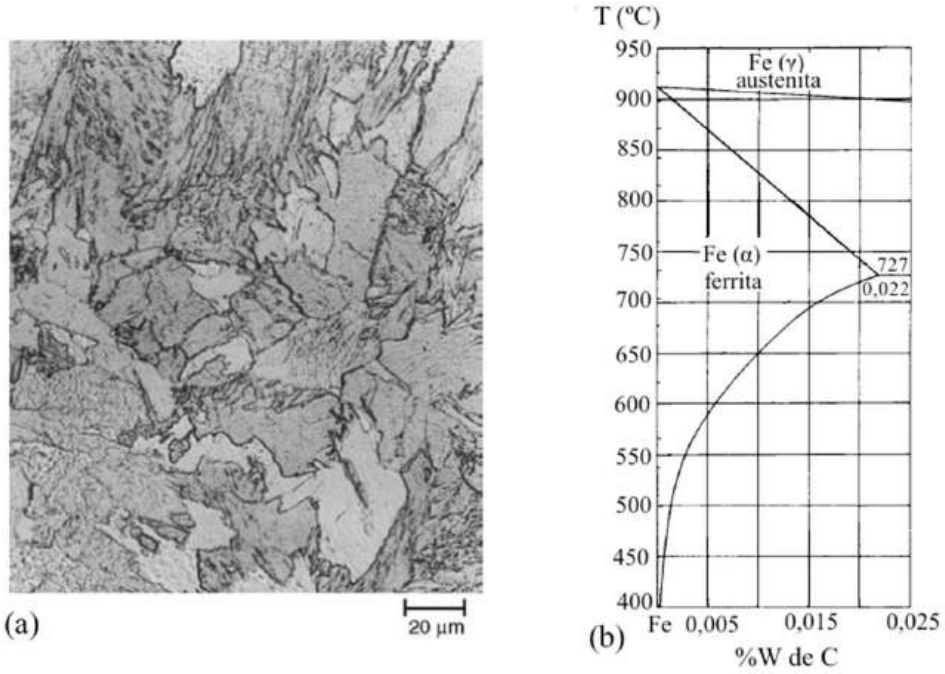


Fig.7.38- a) Micrografia da ferrita massiva formada em uma liga Fe-C contendo 0,003%C e 3,0%Mn (%W), resfriada a 50ºC/s; b) porção do diagrama Fe-Fe_3C. Adaptada da Ref. 7.16.

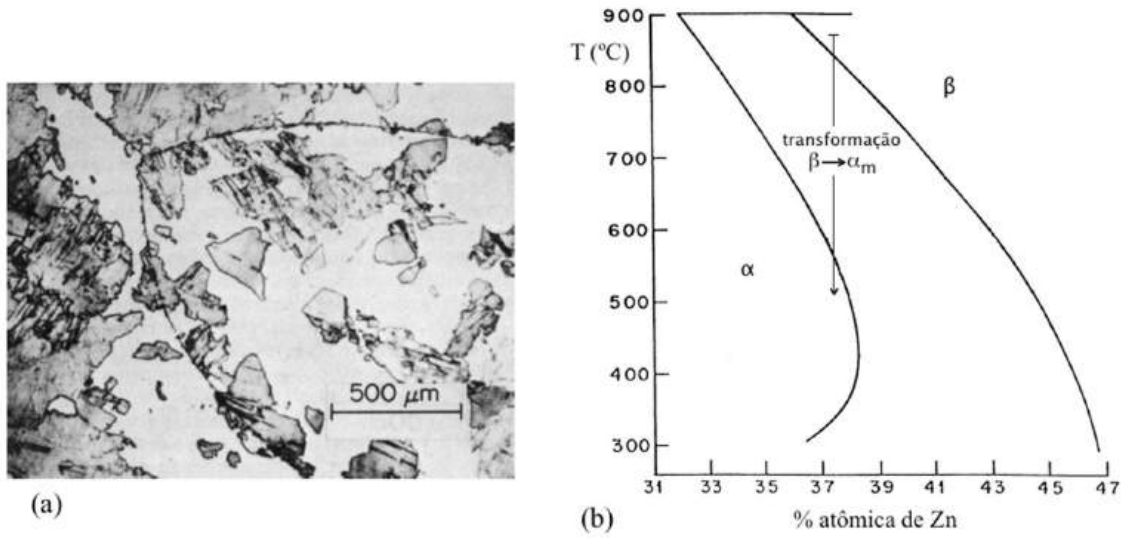


Fig.7.39- a) Microestrutura constituída da fase massiva α_m (fase escura, manchada) formada nos contornos de grãos e dentro dos grãos da fase matriz β (clara) durante a transformação parcial na liga Cu-37,5% atômica de Zn; b) porção do diagrama Cu-Zn na região da transformação massiva. Adaptada da Ref. 7.17.

7.5.2 Termodinâmica e cinética

A possibilidade de ocorrência da transformação massiva pode ser avaliada a partir de diagramas de fases, como ilustrado na Fig.7.40. Na Fig.7.40a é indicada a temperatura de

equilíbrio das fases em um metal puro, T_e, que também é a temperatura de início da transformação massiva. Supondo que a transformação martensítica pode ocorrer nesse metal, é indicada a temperatura de início de formação da martensita, M_s, sendo $M_s<T_e$.

O resfriamento da liga com a composição indicada na Fig.7.40b pela linha vertical tracejada, que se estende da fase β até a fase α, normalmente resultará em uma transformação massiva, pois a região α+β é muito pequena para essa composição (exemplo: liga Ag-26% atômica de Al). Quando a região das fases α+β é mais larga, Fig.7.40c, ocorrerá a precipitação da fase α de equilíbrio (exemplo: liga Cu-38% atômico de Zn).

Na Fig.7.40d é ilustrada uma configuração do diagrama de fases na vizinhança de um composto intermetálico que pode sofrer transformação massiva.

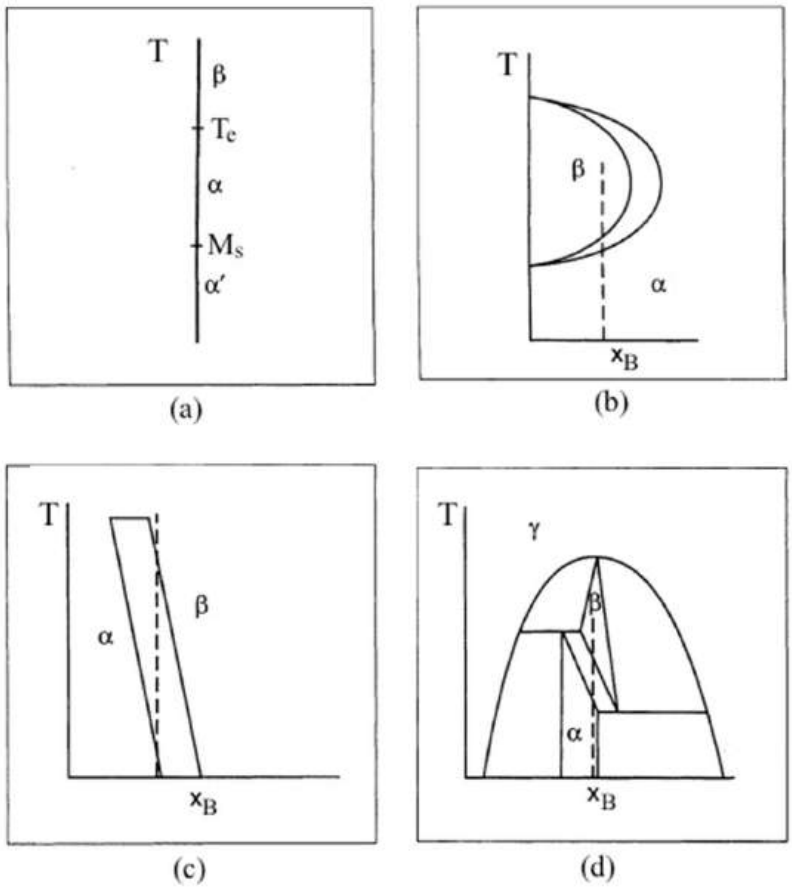


Fig.7.40- Linha vertical representa composições típicas da liga nas quais a transformação massiva poderá ocorrer durante um tratamento térmico apropriado. β - fase matriz; α – fase produto da transformação massiva. a) metal puro; b) configuração com uma faixa estreita do campo α+β; c) diagrama de fases com uma grande faixa de temperatura da região α+β; d) configuração do diagrama de fases na vizinhança de um composto intermetálico. Ref. 7.17.

A transformação massiva (transformação estrutural com invariância de composição) pode somente ocorrer se as condições de energia livre de Gibbs são favoráveis, isto é, quando a

energia livre de Gibbs da fase produto (α) é menor que a da fase matriz (β). Sendo ativada termicamente, a transformação massiva requer não somente uma força motriz adequada, mas também condições sob as quais essa força motriz seja encontrada a uma temperatura bastante alta para se ter uma apreciável taxa de movimentos atômicos.

Uma representação esquemática das relações de energia livre de Gibbs, na faixa de temperatura na qual a transformação massiva pode ocorrer, em um sistema envolvendo a fase matriz (β) e a fase produto (α), é mostrada na Fig.7.41. No resfriamento, as transformações de β em α, em princípio, são termodinamicamente possíveis em qualquer faixa de composição se a energia livre de Gibbs da fase α é menor do que a da fase β. Se uma liga de composição x_B^0 é resfriada até a temperatura T_1, observa-se que a fase β pode sofrer uma separação de equilíbrio em $\alpha_1+\beta_1$, mas não existe força motriz para a reação invariante de composição $\beta_0 \rightarrow \alpha_0$, pois as energias livres de Gibbs das fases α e β são iguais à temperatura T_1 e para a composição x_B^0.

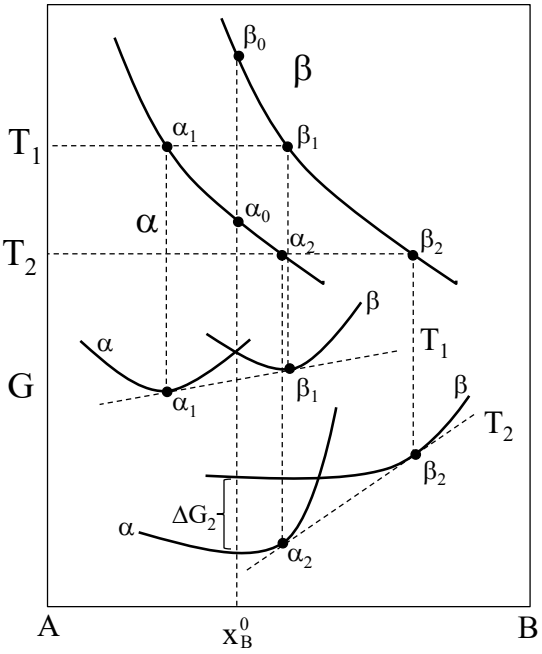


Fig.7.41- Energia livre de Gibbs associada à transformação massiva. Adaptada da Ref. 7.18.

Se o super-resfriamento continuar até que a temperatura T_2 sem decomposição prévia, o valor da força motriz para a transformação invariante de composição torna-se ΔG_2. A transformação massiva é agora possível e a reação formando a fase α de composição x_B^0 pode ocorrer, pelo menos em princípio, com o equilíbrio local sendo mantido na interface, pois a linha de composição intercepta a curva de energia livre de Gibbs de α na região monofásica à

esquerda da tangente que liga os pontos de composição α_2 e β_2.

Medições das velocidades das interfaces da transformação massiva permitem estimar que elas excedem 1cm/s, especialmente durante o rápido resfriamento. O rápido resfriamento é necessário para suprimir as possíveis ocorrências de outros modos de transformação (aqueles que envolvem, por exemplo, difusão em volume e partição de soluto), mas permitindo uma taxa de saltos através da interface na temperatura de transformação massiva. Na Fig.7.42 é ilustrado um diagrama de transformação no resfriamento contínuo (TRC) da liga Cu-Zn, mostrando a taxa de resfriamento necessária para a formação da morfologia massiva da fase α em comparação com as taxas de resfriamento de formação das morfologias onde há partição de solutos e de formação da martensita. Taxas de resfriamento mais lentas (curvas 1 e 2) produz produtos com morfologia equiaxial, onde ocorre a partição de solutos (precipitação). Para a taxa de resfriamento indicada pela curva 3 produz-se a transformação massiva, enquanto altas taxas de resfriamento leva à transformação martensítica (curva 4).

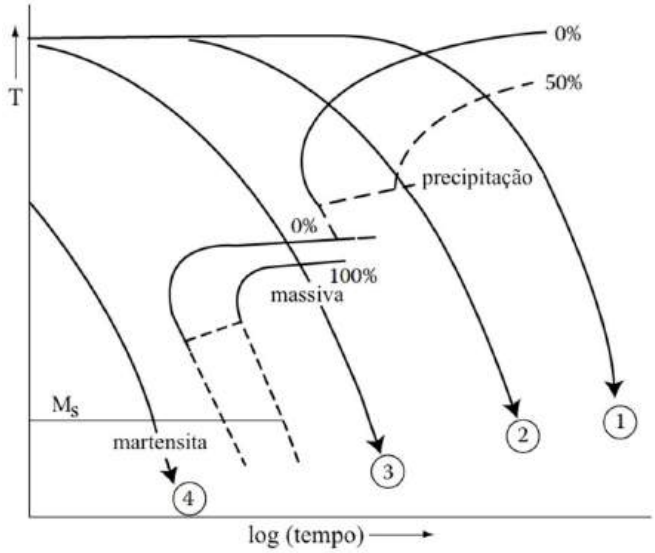


Fig.7.42- Diagrama TRC ilustrativo para o sistema Cu-Zn mostrando uma transformação massiva. Adaptada da Ref. 7.1.

REFERÊNCIAS

7.1- David A. Porter et al., Phase Transformations in Metals and Alloys. Taylor & Francis Group, 2009.

7.2- W. D. Kingery et al., Introductions to Ceramics. John Wiley & Sons, Inc, 1960.

7.3- Elements of Metallurgy and Engineering Alloys, Editor: F. C. Campbell. ASM International, 2008.

7.4- G. Liu et al., Modeling the strengthening response to aging process of heat treatable

aluminum alloys containing plate/disc- or rod/needle-shaped precipitates. Materials Science and Engineering, A344(2003)113-124.

7.5- G. Zlateva and Z. Martinova, Microstructure of Metals and Alloys: An Atlas of Transmission Electron Microscopy Imagens. Taylor & Francis Group, 2008.

7.6- M. F. Ashby and D. R. H. Jones, Engineering Materials 2: An Introduction to Microstructures, Processing and Design. Elsevier, 3rd Edition, 2006.

7.7- R. Abbaschian, L. Abbaschian and R. E. Reed-Hill, Physical Metallurgy Principles. Cengage Learning, 4th edition, 2009.

7.8- S. Hirosawa et al., Formation Mechanisms of Precipitate Free Zones in Age-Hardenable Al Alloys. Proceedings of the 9th International Conference on Aluminium Alloys, Australia, 2004, pg.666.

7.9- A. B. Cota, Termodinâmica dos Materiais. https://site.gorceix.org.br/jornais/livros, 2020.

7.10- Binary Alloy Phase Diagrams, vol.1, edited by T. B. Massalski. ASM International, 1990.

7.11- L. E. Samuels, Optical Microscopy of Carbon Steels. American Society for Metals, 1980, p. 663-574.

7.12- J. W. Martin, Eutectoid Decomposition. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2nd edition, Elsevier, 2001, pg. 2821-2823.

7.13- V. V. Filippov et al., The study of eutectoid decomposition kinetics of $Cu_{50}Zr_{50}$ alloy. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 127(2017)773–778.

7.14- F. Findik, Discontinuous (cellular) precipitation. Journal of Materials Science Letters, 17(1998)79-83.

7.15- M. Epler, Structures by Precipitation from Solid Solution. ASM Handbook, Vol. 9: Metallography and Microstructures, 2004, p.134–139.

7.16- G. Krauss, Steels: Processing, Structure and Performance. ASM International, 2nd edition, 2015.

7.17- H. I. Aaronson, Mechanisms of the Massive Transformation. Metallurgical and Materials Transactions A, 33A(2002)2285-2297.

7.18- T. B. Massalski, Massive Transformations. Materials Science and Engineering, 25(1976)119-125.

7.19- W. D. Callister Jr, Materials Science and Engineering: An Introduction, John Wiley & Sons, 8th edition, 2010.

EXERCÍCIOS

7.1) Estudos experimentais sobre nucleação de uma nova fase indicam que, quando o super-resfriamento na região bifásica (α+β) é pequeno (Fig.7.7), a fase β nucleia nos contornos de grãos. Por outro lado, se o super-resfriamento é grande, a fase β nucleia no interior do grão. Explique essas observações embasado no conhecimento de transformações de fases difusionais.

7.2) Defina os termos: solução sólida supersaturada, endurecimento por precipitação e superenvelhecimento.

7.3) Uma expressão aproximada da força motriz para a precipitação em uma solução regular é dada por:

$$\Delta G_0 = RT\left[x_B^0 \ln\frac{x_B^0}{x_B^\alpha} + \left(1-x_B^0\right)\ln\frac{1-x_B^0}{1-x_B^\alpha}\right] - \Omega\left(x_B^0 - x_B^\alpha\right)^2$$

onde x_B^0 e x_B^α são as frações molares do soluto B definidas na Fig.7.43.

a) Use esta equação para estimar a energia livre de Gibbs total liberada quando $\alpha' \rightarrow \alpha+\beta$ a 600K, se $x_B^0 = 0{,}1$, $x_B^\alpha = 0{,}02$ e Ω=0 (solução ideal).

b) Estime a fração em massa do precipitado no equilíbrio, se β é o soluto puro ($x_B^\beta = 1$); supor que o volume molar é constante.

c) Se a liga é tratada termicamente para produzir uma dispersão de precipitados com espaçamento de 50nm, estime a área interfacial α/β por m^3 da liga, supondo um arranjo cúbico simples.

d) Se $\gamma^{\alpha\beta}$=200mJ/m^2, qual é a energia interfacial por mol da liga? Dado: $V_M=10^{-5}m^3$/mol.

e) Qual é a fração da força motriz total que corresponde à energia interfacial do item d?

f) Repita os itens c, d, e para uma dispersão com espaçamento de 1μm.

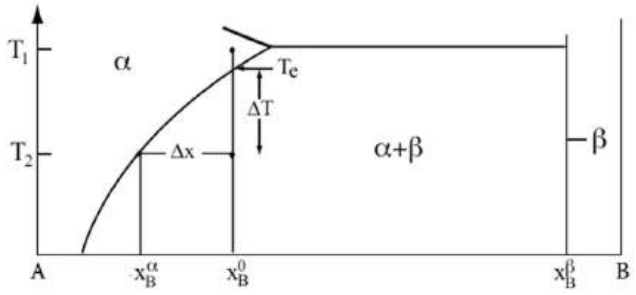


Fig.7.43- Diagrama de fases binário A-B: força motriz (super-resfriamento) para a precipitação. Adaptada da Ref. 7.1.

7.4) Por que os rebites da liga de alumínio 2017 usados na indústria aeronáutica devem ser refrigerados antes da utilização?

7.5) Ligas de Cu-Be ricas em Cu são endurecíveis por precipitação. Usando o diagrama de fases mostrado na Fig.7.44:
a) especifique a faixa de composição na qual essas ligas podem ser endurecidas por precipitação;
b) descreva os procedimentos de tratamento térmico, em termos de temperaturas, que seriam usados para endurecer por precipitação uma liga tendo a composição de sua escolha (dentro da faixa estabelecida no item a).

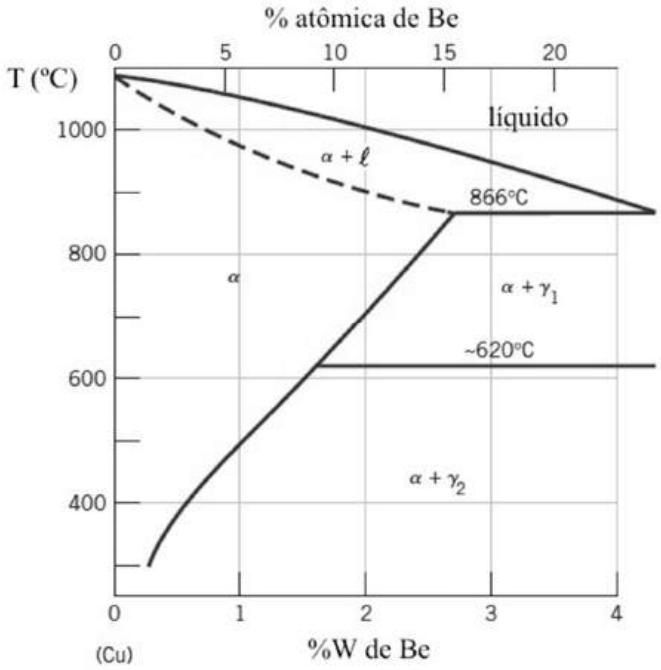


Fig.7.44- Porção do diagrama de fases Cu-Be. %W - % em peso. Adaptada da Ref. 7.19.

7.6) Considere o diagrama de fases Ag-Al (Fig.7.45). O Al pode ser endurecido com a adição de Ag e por meio de um tratamento térmico adequado. A sequência de precipitação é: zonas GP ricas em Ag $\rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma$, onde γ' e γ têm aproximadamente a mesma composição química. Explique por que essa sequência de precipitação ocorre. Especifique uma composição e o tratamento térmico para se obter o endurecimento por precipitação na liga Al-Ag.

7.7) Explique por que precipitados completamente coerentes tendem a perder coerência quando eles crescem.

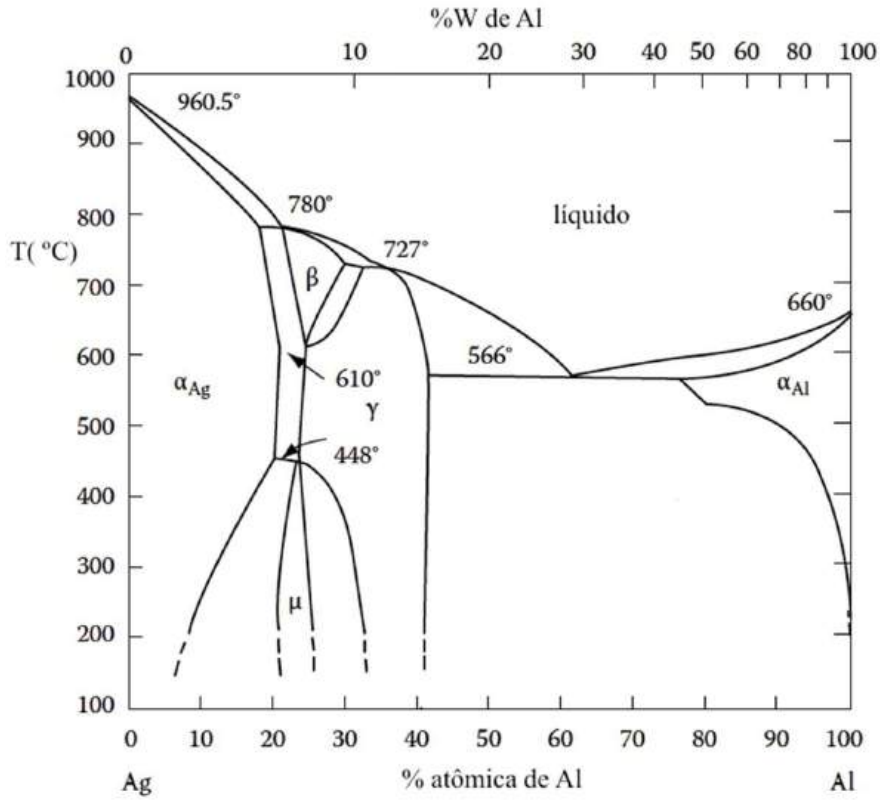


Fig.7.45- Diagrama de fases Ag-Al. %W - % em peso. Adaptada da Ref. 7.1

7.8) Por que ligas de Al não endurecíveis são usadas na produção de latas de bebidas?

7.9) Considere a precipitação da fase β de uma solução sólida supersaturada da fase α. Indique a forma (geometria) dos precipitados coerentes e incoerentes, avaliando os efeitos do desajuste no parâmetro de rede e da deformação volumétrica.

7.10) Descreva o fenômeno de *Ostwald ripening* de partículas de precipitados. Por que esse fenômeno é importante? Qual é a força motriz para o coalescimento?

7.11) Explique por que ligas de Al endurecidas por precipitação são frequentemente recobertas com finas camadas de Al puro.

7.12) Explique a causa das zonas livres de precipitados e como elas podem ser evitadas.

7.13) Uma liga hipotética contendo os solutos B e C (0,3% em peso de B e 2% em peso de C) alcança o pico de dureza no envelhecimento a 600ºC por 1h. Isso se deve à formação de finos

precipitados esféricos BC (β) na matriz α. Considere que existe o equilíbrio local na interface α/β: fase α tem ≈0% de C e o precipitado β contém 81% em peso de C. Estime o raio médio dos precipitados supondo que eles crescem a uma taxa controlada pela difusão de C na matriz α. A difusividade de C na matriz α é $D=0{,}01\exp(-274000/RT)m^2/s$.

7.14) Por que a transformação eutetoide encontrada em algumas ligas de Ti é mais lenta comparada com a formação da perlita em aços?

7.15) A temperatura eutetoide na liga Ge-Au é 361ºC e a composição eutetoide é igual a 0,28 (fração molar). Estime o espaçamento interlamelar no constituinte eutetoide transformado sob um super-resfriamento de 81ºC, sendo a energia de superfície igual a $0{,}8J/m^2$ e a entalpia de transformação igual a $9{,}75x10^8J/m^3$.

7.16) Mg pode se dissolver em Al para formar uma solução sólida, sendo que os átomos de Mg são maiores que os átomos de Al. Cada átomo de Mg distorce o retículo de Al vizinho, resultando em um campo de deformação coerente efetivo em torno de cada átomo de Mg. Usando a equação 7.12, estime a energia de deformação de desajuste em kJ/mol e eV/mol. O módulo de cisalhamento do Al é 25GPa, o raio atômico do Al é 1,43Å e raio atômico do Mg é 1,60Å.

7.17) Por que as transformações massivas geralmente ocorrem a temperaturas mais baixas, mas a taxas mais altas que as transformações de precipitação?

ANEXO

Em um **sistema unário** com interfaces planas, o potencial químico das fases α e β são iguais no equilíbrio, o que é também verdade se o sistema tem interfaces curvas (Fig.7.46). O potencial químico é uniforme em todo o sistema no equilíbrio. Contudo, o valor do potencial químico de uma fase com interface plana é diferente do valor do potencial químico da fase com interface curva. As expressões genéricas da dependência dos potenciais químicos das fases α e β a uma dada T e P são:

$$d\mu^{\alpha} = -S^{\alpha}dT^{\alpha} + V^{\alpha}dP^{\alpha} \quad \text{e} \quad d\mu^{\beta} = -S^{\beta}dT^{\beta} + V^{\beta}dP^{\beta}$$

Se a temperatura é mantida constante, o potencial químico de cada fase é função apenas da

pressão:

$$d\mu^{\alpha} = V^{\alpha} dP^{\alpha} \quad \text{e} \quad d\mu^{\beta} = V^{\beta} dP^{\beta}$$

No equilíbrio, usando a equação de Laplace e supondo a fase β esférica e de raio **r**:

$$d\mu^{\alpha} = d\mu^{\beta} \quad \Rightarrow \quad V^{\alpha} dP^{\alpha} = V^{\beta} dP^{\beta} = V^{\beta}\left(dP^{\alpha} + d\frac{2\gamma}{r}\right)$$

$$dP^{\alpha} = 2\gamma \frac{V^{\beta}}{V^{\alpha} - V^{\beta}} d\left(\frac{1}{r}\right)$$

onde γ é a energia de superfície da interface α/β. A variação do potencial químico da fase β associada com a variação da curvatura da interface α/β é:

$$d\mu^{\beta} = d\mu^{\alpha} = V^{\alpha} dP^{\alpha} = V^{\alpha} 2\gamma \frac{V^{\beta}}{V^{\alpha} - V^{\beta}} d\left(\frac{1}{r}\right)$$

Integrando a expressão acima, pode-se comparar o valor do potencial químico da fase β com interface plana com o valor do potencial químico da fase β com interface com raio de curvatura **r**:

$$\int_{r=\infty}^{r} d\mu^{\beta} = V^{\alpha} 2\gamma \frac{V^{\beta}}{V^{\alpha} - V^{\beta}} \int_{r=\infty}^{r} d\left(\frac{1}{r}\right)$$

$$\mu^{\beta}(r) = \mu^{\alpha}(r) = G^{0} + 2\gamma \frac{V^{\alpha} V^{\beta}}{V^{\alpha} - V^{\beta}} \frac{1}{r}$$

onde $\mu^{\alpha}(r)$ é o potencial químico do componente na fase α no entorno da interface da partícula β esférica. O sinal da variação de potencial químico da fase β depende da diferença de volumes molares das fases α e β, bem como do sinal da curvatura (r<0 para superfície côncava e r>0 para superfície convexa).

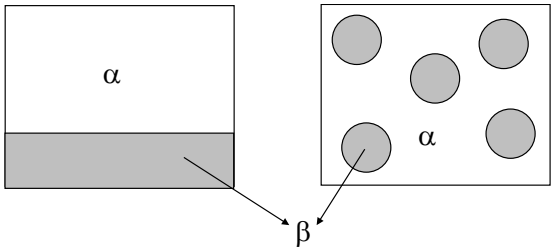


Fig.7.46- Sistema unário com as fases α e β com interface plana e interface curva.

Se $V^{\alpha} >> V^{\beta}$, a equação torna-se:

$$\mu^{\alpha}(r) = G^{0} + \frac{2\gamma V^{\beta}}{r}$$

Capítulo 8. Transformações difusionais contínuas

8.1 INTRODUÇÃO

A maioria das transformações de fases no estado sólido é acompanhada pelo movimento atômico difusional ativado termicamente. Considerando a formação de uma nova fase β da fase inicial α, distingue-se duas classes de transformações: - transformações por nucleação e crescimento; - transformações contínuas (decomposição espinodal e transformação ordem-desordem).

As **transformações contínuas** iniciam com uma flutuação de composição que não é localizada e tem baixa intensidade. A transformação prossegue com a amplificação dessas flutuações iniciais até alcançar o valor da composição de equilíbrio da fase β.

8.2. DECOMPOSIÇÃO ESPINODAL

A decomposição espinodal é um processo pelo qual uma solução virtualmente homogênea e termodinamicamente instável pode transformar-se, dentro de uma falha (ou hiato ou *gap*) de miscibilidade no diagrama de fases, em uma mistura de duas fases que têm composições próximas às de equilíbrio. A decomposição espinodal não requer eventos de nucleação, pois ela ocorre de um estado termodinamicamente instável. Ao invés disso, as fases estáveis evoluem continuamente por difusão espontânea em sentido contrário ao gradiente de concentração.

Do ponto de vista prático, a decomposição espinodal é um mecanismo de separação de fases e resulta na produção de uma microestrutura com partículas finamente dispersas, que pode significativamente melhorar as propriedades físicas do material. Desde que não existe nenhuma barreira termodinâmica para a transformação dentro da região espinodal, a decomposição é determinada somente pela difusão. Assim, o processo pode ser tratado estritamente como um problema de difusão e muitas das características da decomposição podem ser descritas por uma solução analítica aproximada para a equação geral da difusão.

8.2.1 Falha de miscibilidade e regiões espinodais nos diagramas de fases

A decomposição espinodal é uma reação que envolve a separação de fases em sistemas que apresentam falha de miscibilidade associada à entalpia de mistura positiva do sistema. Na Fig.8.1a é mostrado um diagrama de fases ilustrando a falha de miscibilidade e na Fig.8.1b é esquematizada a correspondente curva de energia livre de Gibbs em função da fração molar

do componente B (x_B) à temperatura T_2. Observa-se na Fig.8.1a que existe uma temperatura crítica, T_C, abaixo da qual a solução sólida homogênea é instável, ocorrendo a separação de fases. Abaixo de T_C a curvatura da energia libre de Gibbs em função de x_B tem dois mínimos e há dois pontos de inflexão, denominados pontos espinodais, onde: $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_B^2}\right) = 0$.

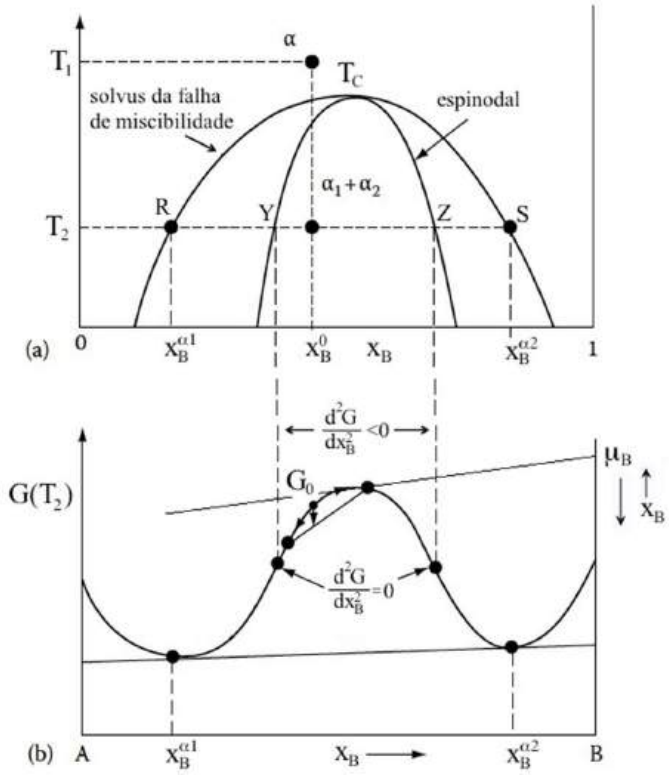


Fig.8.1- a) Diagrama de fases ilustrando a falha de miscibilidade; b) curva esquemática da energia livre de Gibbs em função da composição (fração molar de B) à temperatura T_2. Espinodal – lugar geométrico dos pontos de inflexão da curva de energia livre de Gibbs em função de x_B: $d^2G/dx_B^2 = 0$. μ_B – potencial químico de B. Adaptada da Ref. 8.1.

Ligas com composição química entre os pontos espinodais (Y e Z) são instáveis e podem se decompor em duas fases coerentes α_1 e α_2, sem a necessidade superar uma barreira de energia de ativação (decomposição espinodal). Ligas com composições entre os pontos espinodais e os pontos da curva *solvus* da falha de miscibilidade (R-Y e Z-S) são metaestáveis e podem se decompor somente após a nucleação da nova fase (nucleação e crescimento). Entre os pontos Y e Z tem-se $\left(\partial^2 G/\partial x_B^2\right) < 0$, enquanto fora dessa região tem-se $\left(\partial^2 G/\partial x_B^2\right) > 0$.

Assim, dentro da falha de miscibilidade uma solução sólida é metaestável ou instável e o limite de metaestabilidade é definido pelo espinodal químico:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_B^2}\right) = 0 \tag{8.1}$$

Se uma liga de composição química x_B^0 é solubilizada na temperatura T_1 (campo monofásico da fase α) e a seguir resfriada rapidamente até a temperatura T_2, a energia livre de Gibbs da solução sólida é G_0 (Fig.8.1) e a composição será inicialmente a mesma em todo o volume do sistema. No entanto, a solução sólida homogênea é termodinamicamente instável, pois pequenas flutuações de composição, criando regiões ricas em A e B, levam à diminuição da energia livre de Gibbs do sistema. Essa separação de fases diminui a energia livre de Gibbs do sistema sem a necessidade de sobrepor uma barreira energética, ou seja, não existe uma barreira termodinâmica para a decomposição espinodal. Contudo, essa decomposição é governada pela energia de ativação de difusão. O que ocorre é que as fases α_1 e α_2 podem começar a se separar sem a necessidade de nuclearem previamente, visando alcançar as composições de equilíbrio, $x_B^{\alpha 1}$ e $x_B^{\alpha 2}$, respectivamente. Na decomposição espinodal, as duas fases não se formam por nucleação e crescimento, mas com uma mudança contínua de composição, que é a característica chave das transformações contínuas.

Se a liga tem composição entre os pontos Y e Z, na decomposição espinodal a difusão ocorrerá de maneira a aumentar o gradiente de concentração (difusão das regiões de baixas concentrações para as de altas concentrações); difusão ascendente - *uphill diffusion* (Fig.8.2a).

Se composição da liga está entre os pontos de composição R e Y ou Z e S, pequenas flutuações de composição contribuem para aumentar a energia livre do sistema e, portanto, a solução sólida torna-se metaestável. A diminuição de energia livre de Gibbs apenas será possível caso ocorra a formação de núcleos com composição diferente da matriz; processo de nucleação e crescimento, com a difusão ocorrendo de maneira a diminuir o gradiente de concentração: difusão descendente – *downhill diffusion* (Fig.8.2b).

Várias características diferenciam o processo de nucleação e crescimento (NC) da decomposição espinodal (DS):

- ✓ O processo de NC ocorre dentro de uma solução sólida metaestável durante os períodos iniciais. A DS ocorre dentro de uma solução sólida que é instável a pequenas flutuações de composição e, portanto, a solução se decompõe espontaneamente produzindo regiões ricas em A e ricas em B.
- ✓ No processo de NC, o núcleo da nova fase formado sob um super-resfriamento tem estrutura e orientação cristalina diferente da matriz. Na DS, as duas fases têm a mesma estrutura cristalina da fase matriz.

- ✓ No processo de NC, ocorre uma grande flutuação de composição em pequenos volumes, envolvendo mudanças composicionais em curtas distâncias. Na vizinhança do espinodal, há uma pequena flutuação de composição em grandes volumes, envolvendo mudanças de composicionais de longa distância; a transformação ocorre simultaneamente ao longo de toda a matriz.
- ✓ No processo de NC, existe uma barreira energética à nucleação que precisa ser superada antes de iniciar a transformação (energia superficial do núcleo); esse é um processo controlado por difusão e existe um tempo de incubação. Na DS, não existe uma barreira termodinâmica a ser superada, contudo a reação é governada pela energia de ativação de difusão e não existe tempo de incubação.
- ✓ Dentro da região de NC, o coeficiente de interdifusão é positivo ($\tilde{D} > 0$). Na região espinodal, o coeficiente de interdifusão é negativo ($\tilde{D} < 0$) e as flutuações de composição aumentam exponencialmente com o tempo.

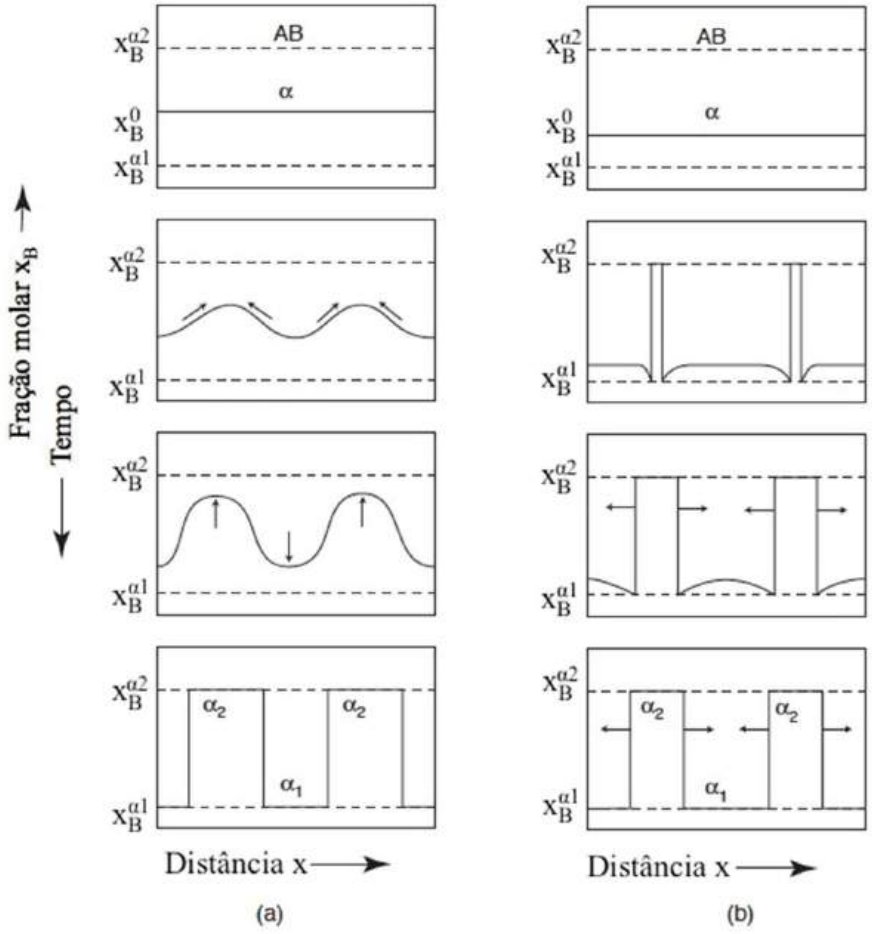


Fig.8.2- Mudanças locais na composição do componente B em uma liga binária A-B. Formação das fases α_1 e α_2 de uma solução sólida α de composição x_B^0: a) por decomposição espinodal; b) por nucleação e crescimento. Adaptada da Ref. 8.2.

8.2.2 Termodinâmica da decomposição espinodal

Neste item serão discutidas as condições sob as quais ocorre espontaneamente a formação de flutuações de composição. Supõe-se na descrição da decomposição espinodal um sistema binário sólido A-B, cuja composição química é definida pela concentração do componente B, c_B em mol/m^3, que se relaciona com a fração molar, x_B, por meio do volume molar da solução sólida, V_M:

$$c_B = \frac{x_B}{V_M} \tag{8.2}$$

Considera-se inicialmente uma solução sólida homogênea, com uma composição química c_B^0, na região onde ocorrerá a decomposição espinodal (região de instabilidade termodinâmica). As flutuações espontâneas e locais na composição (c_B) são as fontes de não homogeneidade dentro do sistema. A composição torna-se uma função da posição (x) e do tempo (t), variando uniformemente e continuamente até que as duas novas fases se formem.

A energia livre de Gibbs, G_0, de uma solução sólida homogênea de composição c_B^0 vale:

$$G_0 = \int_V g\left(c_B^0\right) dV \tag{8.3}$$

onde $g\left(c_B^0\right)$ é a energia livre de Gibbs por unidade de volume (J/m^3), V é o volume do sistema e $dc_B/dx=0$ (solução homogênea).

No modelo proposto por Cahn e Hilliard (Ref. 8.3 e 8.4), considera-se uma solução sólida binária incompressível, de volume molar constante (independente da composição e da pressão) e livre de defeitos. Para tal sistema, Cahn e Hilliard propuseram que a energia livre de Gibbs do sistema de composição média c_B^0, mas com uma composição variando espacialmente, é composta de três componentes: química, energia do gradiente e deformação elástica, ou seja, $G(c_B)=G$ é dado por:

$$G = \int_V \left\{ g\left(c_B\right) + K\left(\vec{\nabla} c_B\right)^2 + \frac{\eta^2 E}{1-\nu}\left(c_B - c_B^0\right)^2 \right\} dV \tag{8.4}$$

onde $g(c_B)$ é a energia livre de Gibbs por unidade de volume da solução sólida de composição c_B (componente química), $K\left(\vec{\nabla} c_B\right)^2$ é o primeiro termo de uma expansão representando o aumento de energia livre devido à introdução de um gradiente de composição (energia do gradiente associada à flutuações de composição da solução) e $\frac{\eta^2 E}{1-\nu}\left(c_B - c_B^0\right)^2$ é a componente associada à deformação elástica (devido à variação do parâmetro do retículo com a

composição); K é uma constante positiva e $\left(\vec{\nabla}c_B\right)^2=\left[\left(\partial c_B/\partial x\right)^2+\left(\partial c_B/\partial y\right)^2+\left(\partial c_B/\partial z\right)^2\right]$; η é a variação fracional no parâmetro do retículo (**a**) por unidade de variação de composição: $\eta=\left(1/a\right)\left(\partial a/\partial c_B\right)$, E é o módulo de Young e ν é o coeficiente de Poisson.

Supondo que de alguma forma uma flutuação (perturbação) de composição é criada, tal que a composição é uma função da posição, pode-se expandir a energia livre de Gibbs por unidade de volume de uma solução sólida de composição c_B, $g(c_B)$, usando a expansão de Taylor em torno de c_B^0. Desprezando os termos de ordem maior do que 2:

$$g\left(c_B\right)=g\left(c_B^0\right)+\left(c_B-c_B^0\right)\left(\frac{\partial g}{\partial c_B}\right)_{c_B^0}+\frac{\left(c_B-c_B^0\right)^2}{2}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2}\right)_{c_B^0} \tag{8.5}$$

Substituindo a equação (8.5) na equação (8.4), a energia livre de Gibbs do sistema vale:

$$G=\int_V\left\{g\left(c_B^0\right)+\left(c_B-c_B^0\right)\left(\frac{\partial g}{\partial c_B}\right)_{c_B^0}+\frac{\left(c_B-c_B^0\right)^2}{2}g"+K\left(\vec{\nabla}c_B\right)^2+\eta^2Y\left(c_B-c_B^0\right)^2\right\}dV \tag{8.6}$$

onde $Y=\frac{E}{1-\nu}$ e $g"=\left(\frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2}\right)_{c_B^0}$.

A variação de energia livre de Gibbs que resulta da variação de composição em uma solução inicialmente homogênea é dada por $\Delta G=G-G_0$. Das equações (8.3 e 8.6):

$$\Delta G=\int_V\left\{\left[\left(c_B-c_B^0\right)\left(\frac{\partial g}{\partial c_B}\right)_{c_B^0}+\frac{\left(c_B-c_B^0\right)^2}{2}g"\right]+K\left(\vec{\nabla}c_B\right)^2+\eta^2Y\left(c_B-c_B^0\right)^2\right\}dV \tag{8.7}$$

Supondo a variação de composição unidimensional e denominando de A_T a área da seção transversal perpendicular ao eixo **x** ($dV=A_T dx$):

$$\Delta G=A_T\int_L\left\{\left(c_B-c_B^0\right)\left(\frac{\partial g}{\partial c_B}\right)_{c_B^0}+\frac{\left(c_B-c_B^0\right)^2}{2}\left[g"+2\eta^2Y\right]+K\left(\frac{\partial c_B}{\partial x}\right)^2\right\}dx \tag{8.8}$$

Supondo que a diferença entre as composições da solução sólida, c_B, e da solução sólida homogênea inicial, c_B^0, varia senoidalmente com a distância, tem-se:

$$c_B-c_B^0=A\cos(\beta x)=A\cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right) \tag{8.9}$$

onde A é a amplitude da composição, $\beta=2\pi/\lambda$ é o número de onda e λ é comprimento de onda de modulação da composição. Substituindo a equação (8.9) na equação (8.8):

$$\frac{\Delta G}{A_T \lambda} = \frac{1}{\lambda}\int_0^{\lambda}\left\{A\cos(\beta x)\left(\frac{\partial g}{\partial c_B}\right)_{c_B^0} + \frac{1}{2}A^2\left(\cos\beta x\right)^2\left[g'' + 2\eta^2 Y\right] + K\left(A\beta\,\mathrm{sen}\beta x\right)^2\right\}dx \qquad (8.10)$$

Mas:

$$\int_0^{\lambda}\left\{\cos(\beta x)\right\}dx = 0 \qquad \int_0^{\lambda}\left\{\left(\cos\beta x\right)^2\right\}dx = \int_0^{\lambda}\left\{\left(\mathrm{sen}\beta x\right)^2\right\}dx = \frac{\lambda}{2} \qquad (8.11)$$

Substituindo estes valores na equação (8.10) e pondo $V=A_T\lambda$:

$$\frac{\Delta G}{V} = \Delta g_T = \frac{A^2}{4}\left(g'' + 2K\beta^2 + 2\eta^2 Y\right) \qquad (8.12)$$

onde g_T é a energia livre de Gibbs por unidade de volume do sistema de composição média, c_B^0, mas com uma composição variando espacialmente.

O primeiro termo, g", corresponde à contribuição da energia química e como dentro da região espinodal $g'' = \left(\partial^2 g/\partial c_B^2\right)_{c_B^0} < 0$, esse termo é favorável à decomposição espinodal. O segundo termo, $2K\beta^2>0$, é equivalente à energia interfacial para as flutuações e esse termo energético é uma função do gradiente de composição no sistema, sendo denominado **energia do gradiente**; o valor de K depende da diferença de energia de ligação entre os pares de átomos similares e dissimilares. O terceiro termo é a contribuição da energia de deformação coerente, devido à diferença entre os parâmetros dos retículos das fases produtos ($2\eta^2 Y>0$).

A condição para uma solução sólida homogênea tornar-se instável com a relação às flutuações senoidais de composição de comprimento de onda λ e, por consequência, se decompor espinodalmente é: $\Delta G<0$ (ou $\Delta g_T<0$):

$$g'' + 2K\beta^2 + 2\eta^2 Y < 0 \quad \text{ou} \quad g'' + 2K\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 + 2\eta^2 Y < 0 \qquad (8.13)$$

O valor de Δg_T, se positivo ou negativo, depende das magnitudes das grandezas presentes na equação (8.12). Por exemplo, para um dado valor de g": quando λ diminui de um valor grande para um valor pequeno (β aumenta de um valor pequeno para um valor grande), Δg_T varia de um valor negativo (solução sólida instável), passando por zero, para um valor positivo (solução estável). Assim, existe um valor crítico do comprimento de onda (λ_C) tal que, para $\lambda<\lambda_C$ a solução sólida é estável a flutuações de composição e para $\lambda>\lambda_C$ a solução sólida é instável a flutuações infinitesimais de composição. Pondo $\Delta g_T=0$ na equação (8.12):

$$g'' + 2K\left(\frac{2\pi}{\lambda_C}\right)^2 + 2\eta^2 Y = 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda_C = \left[-\frac{8\pi^2 K}{g'' + 2\eta^2 Y}\right]^{1/2} \qquad (8.14)$$

De forma alternativa, o número de onda crítico, $\beta_C=2\pi/\lambda_C$, vale:

$$\beta_C = \left[-\frac{g'' + 2\eta^2 Y}{2K} \right]^{1/2} \tag{8.15}$$

Conclui-se que, para a ocorrência de flutuações de composição levar a uma diminuição da energia livre de Gibbs do sistema, seu comprimento de onda deve ser maior que o valor crítico: $\lambda>\lambda_C$. A limitação ao valor menor de λ é devido ao termo energia do gradiente, que implica que a flutuação e eventual decomposição espinodal não pode ocorrer em uma escala muito fina.

Exemplo 8.1

A diferença na energia interna para uma solução homogênea binária regular em um sistema não homogêneo, com gradiente de composição, pode ser obtida considerando as interações atômicas entre pares de átomos. Dessa diferença de energia interna pode-se estimar o termo ***energia do gradiente****, supondo o comportamento termodinâmico de uma solução regular.*

No modelo de solução regular, assume-se que os diferentes pares que podem existir na solução binária (A-A, B-B, A-B) têm energias de ligações diferentes e a energia interna pode ser calculada como a soma das energias de todos os pares. Denominando de P_{AA} o número ligações de átomos A-A, P_{BB} o número de ligações de átomos B-B e P_{AB} o número de ligações de átomos A-B, a energia interna molar da solução é:

$$U = P_{AA}\varepsilon_{AA} + P_{BB}\varepsilon_{BB} + P_{AB}\varepsilon_{AB}$$

*onde ε_{AB}, ε_{AB} e ε_{BB} são as energias de ligação dos pares de átomos A-A, A-B e B-B, respectivamente (a energia de ligação é uma grandeza negativa). O número de pares ou ligações é uma função da composição química e do número de coordenação, **z**. Se o sistema tem N_o átomos (N_o é o número de Avogadro), o número total de ligações é $P_T=0{,}5.z.N_o$, sendo o fator 0,5 devido ao fato que cada ligação tem dois átomos. Se N_A e N_B são os números de átomos A e B, respectivamente, tem-se que $N_o=N_A+N_B$. Para contar o número de pares A-B, sendo que o arranjo de átomos é aleatório, dos **z** átomos vizinhos de cada átomo $z.x_A$ são átomos de A e $z.x_B$ são átomos de B. Para cada átomo A (número de átomos A é x_AN_o), o número de átomos B vizinhos de A é $z.x_B$ e o número de ligações A-B é: $P_{AB} = x_A N_o z x_B = N_o z x_A x_B$. O número de ligações A-A ou B-B pode ser determinado avaliando que ao contar o número de vizinhos de A que são átomos A, conta-se cada par A-A duas vezes. O mesmo raciocínio se aplica aos pares B-B. Logo:*

$$P_{AA} = 0{,}5 x_A N_o z x_A = 0{,}5 N_o z x_A^2 \quad e \quad P_{BB} = 0{,}5 x_B N_o z x_B = 0{,}5 N_o z x_B^2$$

A energia interna molar da solução é:

$$U = \frac{N_o z}{2}\left(x_A^2 \varepsilon_{AA} + x_B^2 \varepsilon_{BB} + 2 x_A x_B \varepsilon_{AB} \right) \quad ou \quad U = \frac{N_o z}{2} \sum_{i,j} x_i x_j \varepsilon_{ij}$$

Considere planos atômicos paralelos em que a composição do plano ***p*** *é* x_B^0 *e do plano adjacente,* ***p+1****,* *é* $x_B^0 + \left(\frac{dx_B}{dx}\right)\Delta x = x_B^0 + \Delta x_B$*, onde* $\Delta x_B = \left(\frac{dx_B}{dx}\right)\Delta x$*,* Δx *é o espaçamento interplanar e* $\left(dx_B / dx\right)$ *é o gradiente de composição.*

A energia interna (energia de ligação) de um plano atômico ligado a seus vizinhos de mesma composição, x_B^0*, vale:*

$$U_p = \frac{N_o z}{2}\left[(1 - x_B^0)(1 - x_B^0)\varepsilon_{AA} + x_B^0 x_B^0 \varepsilon_{BB} + 2(1 - x_B^0) x_B^0 \varepsilon_{AB} \right]$$

A energia de ligação de um plano atômico ligado a seus vizinhos de mesma composição, $x_B^0 + \Delta x_B$*, vale:*

$$U_{p+1} = \frac{N_o z}{2}\left[(1 - x_B^0 - \Delta x_B)(1 - x_B^0 - \Delta x_B)\varepsilon_{AA} + (x_B^0 + \Delta x_B)(x_B^0 + \Delta x_B)\varepsilon_{BB} \right] +$$
$$+ \frac{N_o z}{2}\left[2(1 - x_B^0 - \Delta x_B)(x_B^0 + \Delta x_B)\varepsilon_{AB} \right]$$

A energia de ligação entre planos com composições diferentes, x_B^0 *e* $x_B^0 + \Delta x_B$*, é:*

$$U_{p/p+1} = \frac{N_o z}{2}\left[(1 - x_B^0)(1 - x_B^0 - \Delta x_B)\varepsilon_{AA} + (x_B^0)(x_B^0 + \Delta x_B)\varepsilon_{BB} \right] +$$
$$+ \frac{N_o z}{2}\left[(1 - x_B^0)(x_B^0 + \Delta x_B)\varepsilon_{AB} + x_B^0 (1 - x_B^0 - \Delta x_B)\varepsilon_{AB} \right]$$

A energia extra que resulta do gradiente de composição vale:

$$U = U_{p/p+1} - \left(\frac{U_p + U_{p+1}}{2}\right) = \frac{N_o z}{4}\left(2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}\right)\left(\Delta x_B\right)^2 = \frac{N_o z}{4}\left(\varepsilon\right)\left(\Delta x_B\right)^2$$

onde $\varepsilon = 2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}$*. Como* $\Delta x_B = \left(\frac{dx_B}{dx}\right)\Delta x$*:* $U = \frac{N_o z}{4}\varepsilon\left[\left(\frac{dx_B}{dx}\right)\Delta x\right]^2 = K\left(\frac{dx_B}{dx}\right)^2$

O termo $K\left(\frac{dx_B}{dx}\right)^2$ *ou* $K\left(\frac{dc_B}{dx}\right)^2$ *é, portanto, a energia do gradiente para uma solução regular e o coeficiente é* $K = \frac{N_o z}{4}\varepsilon\left(\Delta x\right)^2$*.*

8.2.3 Cinética da decomposição espinodal

Como na decomposição espinodal o potencial químico diminui com o aumento da concentração do componente dentro da região espinodal (Fig.8.1b), o sentido do fluxo difusivo deve corresponder a um valor negativo do coeficiente de difusão. Além disso, a equação de difusão que descreve a cinética de decomposição espinodal deve conter termos que refletem as contribuições termodinâmicas da energia do gradiente. Isso expressará o fato de que, em condições de equilíbrio da mistura de duas fases, gradientes de composição podem existir na interface sem o correspondente fluxo difusivo.

a) Coeficiente de interdifusão negativo

Considerando um sistema binário A-B, a energia livre de Gibbs por unidade de volume do sistema, **g**, vale (equação 2.41):

$$g = c_A\mu_A + c_B\mu_B \tag{8.16}$$

onde μ_k é o potencial químico do componente k (A ou B) em J/mol, c_k é a concentração do componente k (A ou B) em mol/m^3 e g é a energia livre de Gibbs por unidade de volume (J/m^3). Diferenciando a equação (8.16):

$$dg = c_A d\mu_A + c_B d\mu_B + \mu_A dc_A + \mu_B dc_B \tag{8.17}$$

Da equação de Gibbs-Duhem (2.42), $x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$ (ou $c_A d\mu_A + c_B d\mu_B = 0$). Além disso, $x_A + x_B = 1$ e $dx_A = -dx_B$. A partir da equação (8.2) tem-se: $c_A + c_B = 1/V_M$ e $dc_A = -dc_B$. Logo:

$$dg = \mu_A dc_A + \mu_B dc_B = \left(\mu_A - \mu_B\right) dc_A \quad \text{e} \quad \frac{\partial g}{\partial c_A} = \mu_A - \mu_B \tag{8.18}$$

Em um sistema homogêneo, a quantidade $\partial g/\partial c_A$ é proporcional à diferença do potencial químico dos dois componentes, desde que ela corresponde à variação na energia livre de Gibbs quando se troca um componente pelo outro.

A partir das equações (2.61 e 2.62), verifica-se que o potencial químico de um componente k é uma função da composição química:

$$\mu_k = G_k^0 + RT\ln\left(\gamma_k x_k\right) = G_k^0 + RT\ln\left(\gamma_k V_M c_k\right) \tag{8.19}$$

onde G_k^0 é a energia livre de Gibbs de k puro e γ_k é o coeficiente de atividade de k.

A equação (8.18) pode ser reescrita:

$$\frac{\partial g}{\partial c_A} = \left(G_A^0 - G_B^0\right) + RT\left[\ln\left(\gamma_A V_M c_A\right) - \ln\left(\gamma_B V_M c_B\right)\right] \tag{8.20}$$

Calculando a derivada segunda de **g** em relação a $\mathbf{c_A}$, lembrando que $dc_B = -dc_A$ e que $c_A + c_B = 1/V_M$:

$$\frac{\partial^2 g}{\partial c_A^2}=RT\left[\frac{1}{c_A}+\frac{d\ln\gamma_A}{dc_A}+\frac{1}{c_B}-\frac{d\ln\gamma_B}{dc_A}\right]=RT\left[\frac{1}{c_A}+\frac{d\ln\gamma_A}{dc_A}+\frac{1}{c_B}+\frac{d\ln\gamma_B}{dc_B}\right]$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial c_A^2}=\frac{RT}{c_A c_B}\left[\frac{1}{V_M}+c_B\frac{d\ln\gamma_A}{d\ln c_A}+c_A\frac{d\ln\gamma_B}{d\ln c_B}\right] \tag{8.21}$$

Da equação de Gibbs-Duhem (2.42):

$$c_A d\mu_A+c_B d\mu_B=0 \quad\Rightarrow\quad c_A\frac{d\ln\gamma_A}{dc_A}+c_B\frac{d\ln\gamma_B}{dc_A}=0 \quad\Rightarrow\quad c_A\frac{d\ln\gamma_A}{dc_A}-c_B\frac{d\ln\gamma_B}{dc_B}=0$$

$$\frac{d\ln\gamma_A}{d\ln c_A}-\frac{d\ln\gamma_B}{d\ln c_B}=0 \quad\Rightarrow\quad \frac{d\ln\gamma_A}{d\ln c_A}=\frac{d\ln\gamma_B}{d\ln c_B} \tag{8.22}$$

Substituindo a equação (8.22) na equação (8.21):

$$\frac{\partial^2 g}{\partial c_A^2}=\frac{RT}{c_A c_B}\left[\frac{1}{V_M}+c_B\frac{d\ln\gamma_A}{d\ln c_A}+c_A\frac{d\ln\gamma_A}{d\ln c_A}\right]=\frac{RT}{V_M c_A c_B}\left[1+\frac{d\ln\gamma_A}{d\ln c_A}\right] \tag{8.23}$$

De modo análogo:

$$\frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2}=\frac{RT}{V_M c_A c_B}\left[1+\frac{d\ln\gamma_B}{d\ln c_B}\right] \tag{8.24}$$

Assim, conclui-se que:

$$\frac{\partial^2 g}{\partial c_A^2}=\frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2} \quad\text{ou}\quad \frac{\partial^2 g}{\partial x_A^2}=\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2} \tag{8.25}$$

Na região espinodal: $\dfrac{\partial^2 g}{\partial c_A^2}=\dfrac{\partial^2 g}{\partial c_B^2}<0$.

Da equação (4.57):

$$D_A=\frac{M_A RT}{N_o}\left(1+\frac{d\ln\gamma_A}{d\ln x_A}\right)=\frac{M_A RT}{N_o}\left(1+\frac{d\ln\gamma_A}{d\ln c_A}\right) \quad\text{e}\quad D_B=\frac{M_B RT}{N_o}\left(1+\frac{d\ln\gamma_B}{d\ln c_B}\right) \tag{8.26}$$

onde D_k é o coeficiente de difusão do componente k, M_k é a sua mobilidade e N_o é o número de Avogadro. Das equações (8.24) e (8.26):

$$D_A=\frac{M_A V_M c_A c_B}{N_o}\frac{\partial^2 g}{\partial c_A^2} \quad\text{e}\quad D_B=\frac{M_B V_M c_A c_B}{N_o}\frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2} \tag{8.27}$$

Em sistema binário A-B, o gradiente de potencial químico resulta em uma força motriz interna e o movimento difusivo dos átomos A e B pode ser descrito pelo **coeficiente de interdifusão** ($\tilde{D}$), que é dependente da concentração. Da equação (4.90):

$$\tilde{D}=x_B D_A+x_A D_B=V_M\left(c_B D_A+c_A D_B\right)=c_B\frac{V_M^2 M_A c_A c_B}{N_o}\frac{\partial^2 g}{\partial c_A^2}+c_A\frac{V_M^2 M_B c_A c_B}{N_o}\frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2}$$

$$\tilde{D} = c_B(1-c_B)V_M^2\left[\frac{c_B M_A + (1-c_B)M_B}{N_o}\right]\frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2} \tag{8.28}$$

Definindo $M = c_B(1-c_B)\left[c_B M_A + (1-c_B)M_B\right]V_M^2$, tem-se:

$$\tilde{D} = \frac{M}{N_o}\frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2} = \frac{M}{N_o}\frac{\partial^2 g}{\partial c_A^2} \tag{8.29}$$

Como o valor de M é positivo (M>0) e na região espinodal $\frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2} < 0$, conclui-se que $\tilde{\mathbf{D}} < \mathbf{0}$, ou seja, o fluxo difusional ocorre de regiões de baixas concentrações para as regiões de altas concentrações (difusão ascendente – *uphill diffusion*).

b) Equação de difusão

Da primeira lei de Fick, equação (4.92), o fluxo difusional em uma dimensão do componente B (J_B) em uma liga binária A-B é dado por:

$$J_B = -\tilde{D}\frac{\partial c_B}{\partial x} \tag{8.30}$$

onde $\tilde{D}$ é o coeficiente de interdifusão e c_B é a concentração do componente B (em mol/m^3).

Substituindo o valor de $\tilde{D}$ (equação 8.29) na equação (8.30), tem-se:

$$J_B = -\frac{M}{N_o}\frac{\partial^2 g_T}{\partial c_B^2}\frac{\partial c_B}{\partial x} \tag{8.31}$$

onde $\mathbf{g_T}$ é a energia livre de Gibbs por unidade de volume do sistema.

Substituindo a equação (8.31) na expressão da equação da conservação da massa (equação 4.23), tem-se:

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -\frac{\partial J_B}{\partial x} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial c_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{M}{N_o}\frac{\partial^2 g_T}{\partial c_B^2}\frac{\partial c_B}{\partial x}\right) = \frac{M}{N_o}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial^2 g_T}{\partial c_B^2}\frac{\partial c_B}{\partial x}\right) \tag{8.32}$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = \frac{M}{N_o}\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\partial}{\partial c_B}\left(\frac{\partial g_T}{\partial c_B}\right)\frac{\partial c_B}{\partial x}\right] = \frac{M}{N_o}\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial g_T}{\partial c_B}\right)\right]$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = \frac{M}{N_o}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{\partial g_T}{\partial c_B}\right) \tag{8.33}$$

onde M é suposto constante e a composição química (c_B) é uma variável que descreve um sistema não homogêneo. A energia livre de Gibbs por unidade de volume (g_T) na equação (8.33) deve englobar as componentes: química, energia do gradiente e deformação elástica.

Supondo uma variação de composição unidimensional e denominando de A_T a área da seção transversal perpendicular ao eixo **x**, a partir da equação (8.8) tem-se:

$$\Delta G = A_T \int \left\{ \frac{\left(c_B - c_B^0\right)^2}{2}\left[g'' + 2\eta^2 Y\right] + K\left(\frac{\partial c_B}{\partial x}\right)^2 \right\} dx = A_T \int g_T \, dx \tag{8.34}$$

onde $g'' = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2}\right)_{c_B^0}$ e $\int \left(c_B - c_B^0\right) dx = 0$ (composição média do sistema mantem-se constante).

Considerando uma pequena flutuação na composição, δc_B, a diferencial variacional de G vale:

$$\delta G = \int_x \delta g_T \, dx = \int_x \frac{\partial g_T}{\partial c_B} \delta c_B \, dx \tag{8.35}$$

lembrando que: $\delta dy = d\delta y$ e $\delta \int y \, dx = \int \delta y \, dx$.

Logo:

$$\delta G = A_T \int_x \left\{ \left(c_B - c_B^0\right)\left[g'' + 2\eta^2 Y\right]\delta c_B + K\delta\left(\frac{\partial c_B}{\partial x}\right)^2 \right\} dx$$

$$\delta G = A_T \int_x \left\{ \left(c_B - c_B^0\right)\left[g'' + 2\eta^2 Y\right]\delta c_B + 2K\left(\frac{\partial c_B}{\partial x}\right)\delta\left(\frac{\partial c_B}{\partial x}\right) \right\} dx \tag{8.36}$$

Avaliando o segundo termo por integração por partes, tem-se:

$$I = \int_x \left\{ 2K\left(\frac{\partial c_B}{\partial x}\right)\delta\left(\frac{\partial c_B}{\partial x}\right) \right\} dx = 2K \int_x \left(\frac{\partial c_B}{\partial x}\right) d(\delta c_B)$$

$$I = 2K \int u.dv = 2K\left(u.v - \int v.du\right)$$

$$u = \frac{\partial c_B}{\partial x} \quad \Rightarrow \quad du = \left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2}\right) dx \quad \text{e} \quad dv = d(\delta c_B) \quad \Rightarrow \quad v = \delta c_B$$

$$I = 2K\left[\left(\frac{\partial c_B}{\partial x}\right)\delta c_B - \int_x \left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2}\right) dx \, \delta c_B\right] \tag{8.37}$$

Considerando os **estágios iniciais da decomposição espinodal**, a variação de composição é muito pequena e pode-se supor que $\partial c_B/\partial x \approx 0$. Assim, a equação (8.37) torna-se:

$$I = -2K \int_x \left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2}\right) dx \, \delta c_B \tag{8.38}$$

Substituindo a equação (8.38) na equação (8.36):

$$\delta G = A_T \int_x \left\{ \left(g'' + 2\eta^2 Y\right)\left(c_B - c_B^0\right) - 2K\left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2}\right) \right\} \delta c_B \, dx \tag{8.39}$$

A variação na energia livre de Gibbs por unidade de volume devido à flutuação na composição, δc_B, pode ser determinada das equações (8.35) e (8.39):

$$\frac{\partial g_T}{\partial c_B}=\left(g''+2\eta^2Y\right)\left(c_B-c_B^0\right)-2K\left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2}\right)=\left[\left(\frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2}\right)_{c_B^0}+2\eta^2Y\right]\left(c_B-c_B^0\right)-2K\left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2}\right) \qquad (8.40)$$

A expressão da 2ª lei de Fick (equação 8.33) é:

$$\frac{\partial c_B}{\partial t}=\frac{M}{N_o}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{\partial g_T}{\partial c_B}\right)$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t}=\frac{M}{N_o}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left\{\left[\left(\frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2}\right)_{c_B^0}+2\eta^2Y\right]\left(c_B-c_B^0\right)-2K\left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2}\right)\right\}$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t}=\frac{M}{N_o}\left\{\left[\left(\frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2}\right)_{x_B^0}+2\eta^2Y\right]\left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2}\right)-2K\left(\frac{\partial^4 c_B}{\partial x^4}\right)\right\}$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t}=\frac{M}{N_o}\left[\left(g''+2\eta^2Y\right)\left(\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2}\right)-2K\left(\frac{\partial^4 c_B}{\partial x^4}\right)\right] \qquad (8.41)$$

onde $g''=\left(\frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2}\right)_{c_B^0}$. Esta é a equação de difusão de Cahn-Hilliard. O termo $\frac{M}{N_o}\left(g''+2\eta^2Y\right)$ é agora identificado com o coeficiente de interdifusão e $-2MK/N_o$ é o fator de correção termodinâmico para interfaces iniciais (regiões de transição entre as diferentes fases/composições que já existem no campo inicial de concentração).

Uma modulação de composição unidimensional da forma:

$$c_B-c_B^0=A_0\left\{\exp\left[R(\beta)t\right]\right\}\cos(\beta x) \qquad (8.42)$$

é uma solução da equação de difusão de Cahn-Hilliard, sujeita à condição:

$$R(\beta)=-\frac{M}{N_o}\beta^2\left(g''+2\eta^2Y+2K\beta^2\right) \qquad (8.43)$$

onde A_0 é a amplitude inicial da modulação, β é o número de onda, $\lambda=2\pi/\beta$ é o comprimento de onda e $R(\beta)$ é o fator de amplificação.

A equação (8.43) define duas importantes quantidades: - o número de onda termodinâmico (número de onda crítico), β_C, para o qual $R(\beta)=0$; - o número de onda cinético, β_m, para o qual $dR(\beta)/d\beta=0$. Pondo $R(\beta)=0$ na equação (8.43), tem-se:

$$-\frac{M}{N_o}\beta_C^2\left(g''+2\eta^2Y+2K\beta_C^2\right)=0 \quad\Rightarrow\quad \beta_C=\left(-\frac{g''+2\eta^2Y}{2K}\right)^{1/2}$$

$$\text{ou} \quad \lambda_C=\frac{2\pi}{\beta_C}=\left(-\frac{8\pi^2K}{g''+2\eta^2Y}\right)^{1/2} \qquad (8.44)$$

onde λ_C é o comprimento de onda termodinâmico. Os valores de β_C e λ_C são consistentes com

as equações (8.13 e 8.14). β_C é o maior valor de β (λ_C é o menor valor de λ) possível para a flutuação de composição a uma dada temperatura. Dentro da região espinodal:

- ✓ quando $\beta<\beta_C$ (ou $\lambda>\lambda_C$) tem-se $R(\beta)>0$ e a amplitude das flutuações de composição crescerá;
- ✓ quando $\beta>\beta_C$ (ou $\lambda<\lambda_C$) tem-se $R(\beta)<0$ e a amplitude das flutuações de composição decairá com o tempo.

O número de onda cinético, β_m, (ou o comprimento de onda cinético, λ_m) é o valor para o qual $dR(\beta)/d\beta=0$:

$$\frac{dR(\beta)}{d\beta}=-\frac{M}{N_o}\left(2\beta_m g''+4\beta_m\eta^2 Y+8K\beta_m^3\right)=0 \quad\Rightarrow\quad \beta_m=\left(-\frac{g''+2\eta^2 Y}{4K}\right)^{1/2}$$
$$\text{ou}\quad \lambda_m=\frac{2\pi}{\beta_m}=\left(-\frac{16\pi^2 K}{g''+2\eta^2 Y}\right)^{1/2} \tag{8.45}$$

O fator de amplificação $R(\beta)$ é máximo em β_m (ou λ_m).

Comparando as equações (8.44) e (8.45) tem-se as relações entre os números de ondas cinético e termodinâmico (crítico) e os comprimentos de ondas cinético e termodinâmico:

$$\beta_m=\frac{\beta_C}{\sqrt{2}} \quad \text{e} \quad \lambda_m=\sqrt{2}\,\lambda_C \tag{8.46}$$

Para valores pequenos de β (ou altos valores de λ) o termo energia do gradiente é negligenciável (termo $2K\beta^2$ na equação 8.43) e, como dentro da região espinodal $g''+2\eta^2 Y<0$, tem-se $R(\beta)>0$ para todos os valores de β. A decomposição ocorre espontaneamente pela amplificação das flutuações de composições. Contudo, para altos valores de β (ou baixos valores de λ) o termo energia do gradiente começa a dominar e se $\beta>\beta_C$ a decomposição espinodal não pode ocorrer, pois $R(\beta)$ decairá. Nas Fig.8.3a e 8.3b são mostrados os gráficos de $R(\beta)$ como uma função de β e $R(\lambda)$ como uma função de λ, respectivamente. A máxima taxa de crescimento resulta do compromisso entre o fator termodinâmico e o fator cinético.

Conclui-se que, qualquer flutuação de composição será amplificada ou decairá se o valor de $R(\beta)$ for positivo ou negativo, respectivamente. Para flutuações fora da região espinodal, $R(\beta)<0$ para todos os valores de β, as flutuações de composição decaem e o sistema é homogeneizado. Para composições dentro da região espinodal ($g''<0$) tem-se $R(\beta)>0$ para $\beta<\beta_C$ ou $\lambda>\lambda_C$. Por essa razão somente as flutuações com $\lambda>\lambda_C$ se desenvolvem. As flutuações de composições com $R(\beta)>0$ que decaem exibem alta energia de deformação ou

alta energia do gradiente.

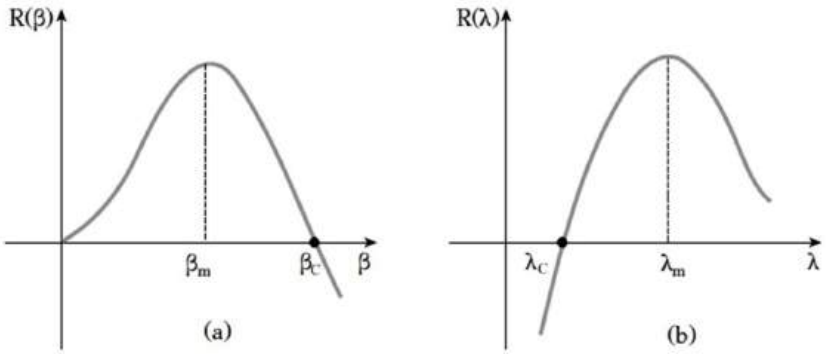


Fig.8.3- Variação do fator de amplificação das flutuações de composição com: a) o número de onda; b) comprimento de onda. Ref. 8.5.

A taxa de decomposição espinodal é determinada pelo coeficiente de interdifusão, $\tilde{D}$. Dentro da região espinodal o coeficiente de interdifusão é negativo e as flutuações de composição aumentam exponencialmente com o tempo. Existe uma constante de tempo característica igual a $\tau = -\frac{\lambda^2}{4\pi^2\tilde{D}}$; quanto menor λ mais alta é a taxa de decomposição. Contudo, existe um limite para o crescimento das flutuações de composição, pois, abaixo do comprimento de onda crítico, a decomposição espinodal não ocorre. Para um dado valor de λ, quanto menor o coeficiente de interdifusão no sistema, maior é a constante de tempo característica e, consequentemente, mais lenta é a evolução da decomposição espinodal, facilitando seu acompanhamento experimental.

Quando uma solução sólida contendo um grande espectro de números de ondas, com pequenas amplitudes, é resfriada rapidamente para a região espinodal, a teoria prediz que as flutuações de composição com números de ondas entre $\beta=0$ e $\beta=\beta_C$ apresentarão uma amplificação positiva de suas amplitudes (equações 8.42 e 8.43). Devido à dependência exponencial da amplitude das flutuações em evolução com $R(\beta)$, e considerando que o máximo de $R(\beta)$ define o número de onda cinético (β_m), a teoria prediz que, nos estágios iniciais, a decomposição espinodal será dominada pelas flutuações com números de ondas próximas ao número de onda cinético. Assim, a característica fundamental de microestruturas espinodais nos estágios iniciais é a presença de uma periodicidade microestrutural associada à formação e evolução da mistura de duas fases.

c) Efeito da energia de deformação

É importante considerar a influência da energia de deformação sobre o equilíbrio

termodinâmico. Diagramas de fases regulares não consideram as deformações de coerência, que aumentam a energia livre de Gibbs do sistema. Assim, é possível definir a falha de miscibilidade coerente e, correspondentemente, o espinodal coerente (Fig.8.4). Enquanto o **espinodal químico** é definido pela relação g"=0, o **espinodal coerente** é definido pela relação (equação 8.11):

$$g'' + 2\eta^2 Y = 0 \tag{8.47}$$

O espinodal coerente está dentro do arco do espinodal químico. Como mostrado na equação (8.12), o pré-requisito para a decomposição espinodal é:

$$2K\beta^2 < \left| g'' + 2\eta^2 Y \right| \tag{8.48}$$

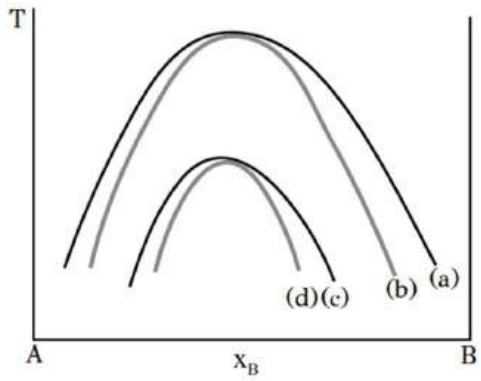


Fig.8.4- Diagrama de fases esquemático com: a) falha de miscibilidade; b) espinodal químico; c) falha de miscibilidade coerente; d) espinodal coerente. Ref. 8.5

Um sistema que apresenta o espinodal coerente a temperaturas mais baixas que o espinodal químico é a liga Au-Ni, que exibe uma larga falha de miscibilidade (Fig.8.5). Nesse sistema, o termo $2\eta^2 Y$ é muito grande devido às deformações de coerência e o espinodal coerente é exibido a aproximadamente 600ºC mais baixo que o espinodal químico.

8.2.4 Sistemas que apresentam decomposição espinodal

A decomposição espinodal tem sido observada em uma grande variedade de ligas metálicas, tais como: Al-Li, Al-Cu, Al-Zn, Cu-Zn, Cu-Co, Cu-Ni-Fe, Fe-Al, Fe-Cr, Fe-Ni-C, Ni-Al, Ni-12%W de Ti, Ni-Cr, Ni-V, Au-77% atômico de Ni etc. Comprimentos de onda típicos da estrutura modulada formada em ligas metálicas é da ordem de 20 a 100nm.

Na Fig.8.6 é mostrada a imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostrando a microestrutura espinodal em uma liga 55,5Cu-33,5Ni-15Fe (% atômica), solubilizada a 1050ºC por 2h e envelhecida a 775ºC por 15min. O comprimento de onda da estrutura modulada é ≈25nm (250Å).

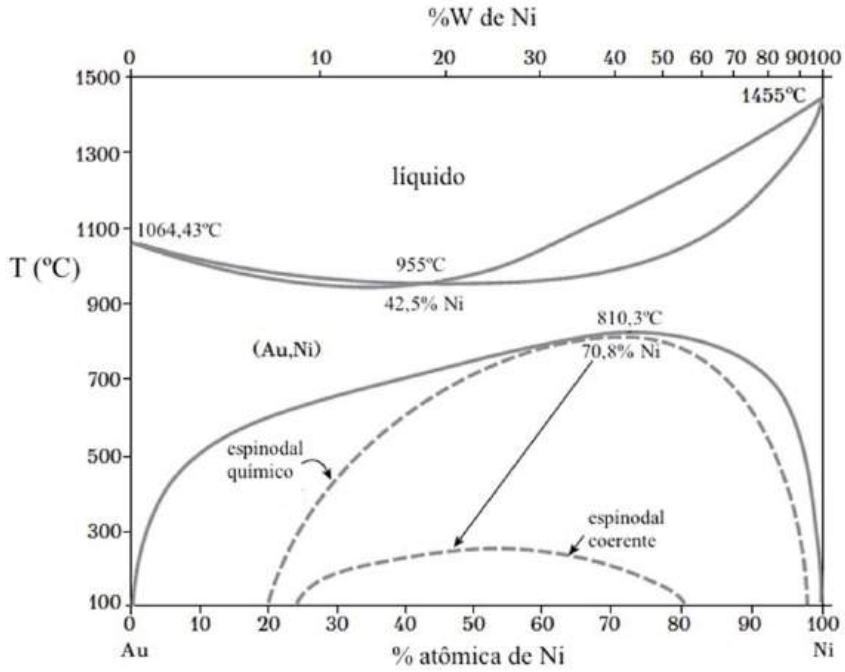


Fig.8.5- Diagrama de fases binário Au-Ni: o espinodal coerente está deslocado de aproximadamente 600ºC abaixo do espinodal químico. Adaptada da Ref. 8.5.

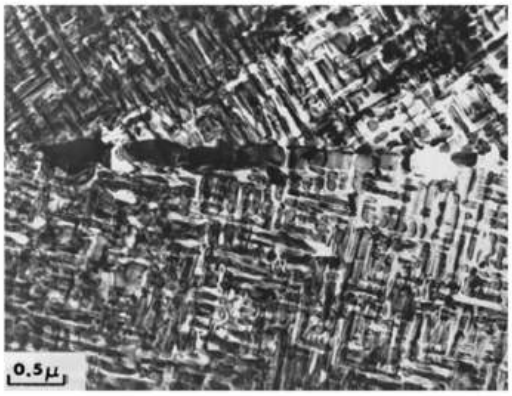


Fig.8.6- Microestrutura espinodal (MET) em uma liga 55,5Cu-33,5Ni-15Fe (% atômica): regiões escuras são ricas em Ni e as regiões claras são ricas em Cu. Ref. 8.6.

Outro exemplo de microestrutura desenvolvida por decomposição espinodal é mostrada na Fig.8.7 para a liga Cu-27Ni-9Fe (% atômica), obtida por microscopia eletrônica de transmissão, que foi envelhecida a 625ºC por 1000h. O comprimento de onda é 90nm.

A decomposição espinodal, ou seja, a separação de fases de soluções sólidas permite a obtenção de materiais vítreos heterogêneos de características físico-químicas interessantes para diversas aplicações. Por exemplo, a decomposição espinodal é usada no processamento de vidros de borossilicato de sódio para produzir uma microestrutura periódica de duas fases interconectadas, da qual a fase vítrea de borato de sódio pode ser lixiviada (processo químico de remoção seletiva da fase rica em boro e sódio) para produzir um vidro de sílica poroso.

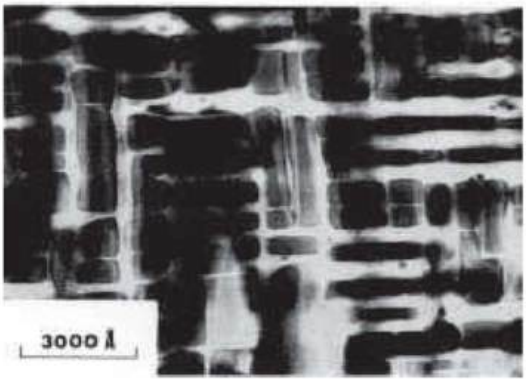


Fig.8.7- Microestrutura espinodal (MET) na liga Cu-27Ni-9Fe (% atômica) com regiões ricas em Ni (escuras) e ricas em Cu (claras). Ref. 8.7

A separação de fases em sistemas poliméricos induzida por decomposição espinodal é um método bem conhecido. Para blendas (misturas) poliméricas, a separação de fases por decomposição espinodal acontece quando uma mistura contendo mais de um componente polimérico é submetida a um estado supersaturado, por meio do controle da temperatura ou rápida evaporação do solvente. Algumas soluções de polímeros podem ser decompostas dentro da região espinodal e processadas para produzir materiais com porosidade interconectada em escala fina. Tais estruturas são úteis em aplicações, tais como: microfiltração e membranas para sistemas eletroquímicos como baterias.

8.3. TRANSFORMAÇÃO ORDEM-DESORDEM

A formação de uma solução sólida é um fenômeno básico na moderna engenharia e ciência dos materiais. A introdução de diferentes espécies atômicas nos sítios de um sólido cristalino para formar uma liga dá lugar a uma modificação estrutural, que pode marcadamente influenciar as propriedades dos materiais.

Se a solução sólida binária (A-B) é descrita pelo modelo de solução regular, a entalpia de mistura (ΔH_m) está associada às energias de ligações entre os átomos adjacentes, considerando que os volumes de A e B puros são iguais, que não há mudanças das distâncias interatômicas durante a mistura e que as energias de ligações são independentes da composição. A entalpia de mistura (ΔH_m) e a energia livre de Gibbs de mistura (ΔG_m) valem (equações 2.56 e 2.57):

$$\Delta H_m = N_o z\left[\varepsilon_{AB} - \left(\frac{\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}}{2}\right)\right] x_A x_B$$
$$\Delta G_m = \Delta H_m + RT\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right) \qquad (8.49)$$

onde N_o é o número de Avogadro, z é o número de coordenação (número de átomos vizinhos

mais próximos), x_A é a fração molar de A, x_B é a fração molar de B, ε_{AB} é a energia de ligação dos átomos A-B, ε_{AA} é a energia de ligação dos átomos A-A e ε_{BB} é a energia de ligação dos átomos B-B.

Quando $\varepsilon = 2\varepsilon_{AB} - \left(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}\right) < 0$ ($|2\varepsilon_{AB}| > |\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}|$ e $\Delta H_m < 0$), as ligações A-B são termodinamicamente favoráveis (átomos em solução preferem ser circunvizinhados por átomos dissimilares) e ΔH_m torna-se mais negativo pelo aumento do número de ligações A-B, ou seja, pelo **ordenamento** preferencial de pares AB, ao invés da aleatoriedade na distribuição dos átomos de B na rede de A e vice-versa (Fig.8.8a). Quando a temperatura aumenta, o grau de ordenamento diminui, devido ao aumento da importância do termo entrópico na energia livre de Gibbs de mistura.

Quando $\varepsilon > 0$, as ligações A-B não são termodinamicamente favoráveis (átomos em solução são circunvizinhados por átomos similares) e, a baixas temperaturas, há a tendência de **agrupamento** dos átomos em regiões ricas em A e em regiões ricas em B (Fig.8.8b).

Uma interessante classe de ligas é aquela que mostra transformações desordem-ordem no resfriamento. Tipicamente, a altas temperaturas a fase é desordenada, enquanto a baixas temperaturas a fase é ordenada. Em soluções sólidas substitucionais, a ordem espacial dos átomos está associada a arranjos atômicos caracterizados pela mais alta probabilidade de encontrar átomos dissimilares como vizinhos mais próximos.

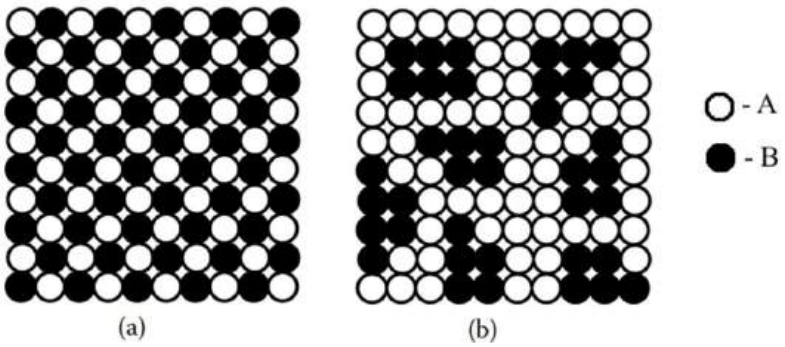


Fig.8.8- Representação esquemática de uma solução substitucional: a) ordenada; b) com agrupamentos. Ref. 8.1.

8.3.1 Ordenamento atômico em ligas. Super-retículos

O conceito de sub-retículos ou subcristais (sub-retículos associados a um motivo: átomos ou moléculas) são úteis para o entendimento das estruturas ordenadas. Frequentemente, os termos super-retículo (supercristal) e estrutura ordenada são usados intercambiavelmente. O termo super-retículo significa que ele é composto de mais que um sub-retículo, normalmente idênticos, mas com a origem de um deslocada em relação ao outro.

A ordem atômica pode ser posicional e o super-retículo consistirá em dois ou mais sub-retículos interpenetrantes, sendo cada sub-retículo ocupado por um elemento específico.

A ordem e desordem pode ser com relação a uma propriedade física como o magnetismo. Por exemplo, na fase ferromagnética do Fe, os momentos magnéticos (spins) estão alinhados dentro de um domínio. Ao aquecer o Fe acima da temperatura de Curie, os momentos magnéticos têm orientação espacial aleatoriamente distribuída, resultando na fase paramagnética.

Na Fig.8.9 é mostrada uma estrutura tridimensional que permite entender o conceito de sub-retículo e super-retículo. A estrutura ordenada pode ser visualizada como sendo constituída de dois sub-retículos interpenetrantes, um dos quais é denominado sub-retículo α (onde residem os átomos A) e o outro é o sub-retículo β (onde residem os átomos B).

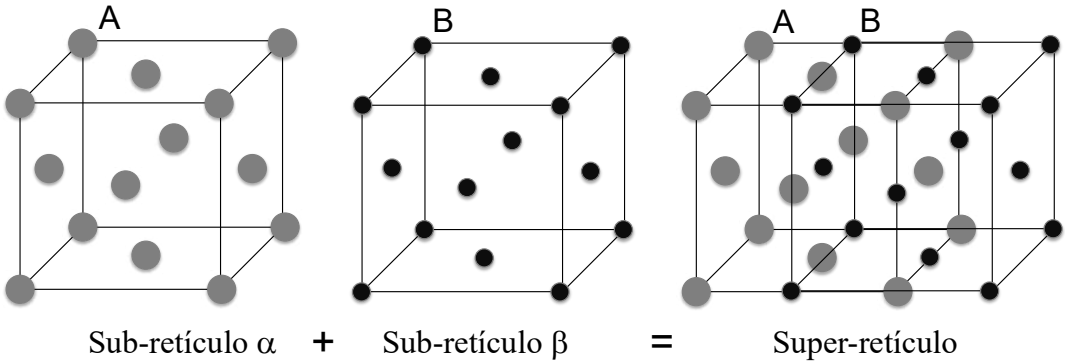


Fig.8.9- Representação esquemática de um super-retículo.

Na maioria das ligas substitucionais binárias, os átomos A e B são distribuídos nos sítios α e β (sub-retículos) da rede cristalina (Fig.8.10). Diversas ligas possuem uma distribuição aleatória a altas temperaturas e quando elas são resfriadas a temperaturas inferiores a uma temperatura crítica (T_C), os átomos A se rearranjam entre si de forma ordenada e periódica nos sítios do sub-retículo α, o mesmo ocorrendo com os átomos B que se rearranjam entre si de forma ordenada e periódica nos sítios do sub-retículo β. Quando esse arranjo periódico de átomos A e B persiste sobre grandes distâncias no cristal, significa que há uma ordem de longa distância na rede (solução ordenada). Se a liga é aquecida acima de T_C, o arranjo atômico se torna aleatório, onde cada sítio é ocupado por um ou outro átomo arbitrariamente, e a solução é dita desordenada.

Quando, por uma razão qualquer, a transformação desordem-ordem no resfriamento não se completa, a liga permanece em um estado intermediário, o qual necessita ser caracterizado. Assim, dois parâmetros são definidos: parâmetro de ordem de longa distância (ξ) e o

parâmetro de ordem de curta distância (φ). Esses parâmetros resultam da tendência de cada átomo, em determinadas soluções, de ter como vizinhos mais próximos átomos de espécies diferentes.

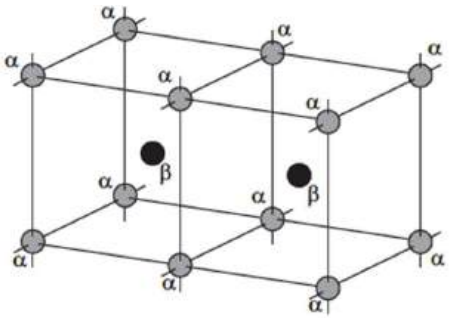


Fig.8.10- A baixas temperaturas, a liga binária A-B (50% A–50% B) apresenta ordenamento, com os átomos A e B ocupando, respectivamente, os sub-retículos α e β. Ref. 8.2.

a) Parâmetro de ordem de longo alcance (ξ)

Seja r_α a fração de sítios do sub-retículo α ocupados pelos átomos A e r_β a fração de sítios do sub-retículo β ocupados pelos átomos B em um sistema ordenado. Para uma ordem completa $r_\alpha = r_\beta = 1$ e, para uma aleatoriedade completa, a probabilidade que um sítio α seja ocupado por um átomo A é x_A (fração molar de A). Assim, a fração de sítios do sub-retículo α ocupados por átomos A para completa desordem é x_A. O parâmetro de ordem de longo alcance (ξ) para uma **liga estequiométrica** é definido como:

$$\xi = \frac{r_\alpha - x_A}{1 - x_A} = \frac{r_\beta - x_B}{1 - x_B} \tag{8.50}$$

onde x_A e x_B são as frações molares de A e B, respectivamente. Para uma completa desordem ξ=0 e para completa ordem ξ=1. Para um estado de ordem dado por $0 \leq \xi \leq 1$, a fração de átomos nos sítios α é r_α.

b) Parâmetro de ordem de curto alcance (φ)

Considerando a existência de forças somente entre vizinhos mais próximos, foi definido o parâmetro de ordem a curto alcance:

$$\varphi = \frac{q - q_{desord}}{q_{max} - q_{desord}} \tag{8.51}$$

$$q = \frac{P_{AB}}{P_{total}} \qquad P_{total} = P_{AA} + P_{BB} + P_{AB}$$

onde q é a fração de pares A-B, P_{total} é o número total de pares, P_{AB} é o número de pares A-B, P_{AA} é o número de pares A-A, P_{BB} é o número de pares B-B, q_{max} é o valor máximo de q

(sistema ordenado) e q_{desord} é o valor mínimo de q (sistema desordenado).

Os parâmetros ξ e φ caracterizam a ordem de duas formas distintas: enquanto ξ mede o grau de ordenamento a partir da ocupação correta dos sítios dos sub-retículos α e β, φ caracteriza, em média, a maneira como cada átomo é cercado por seus vizinhos. O valor de φ não é determinado unicamente pelo de ξ. De fato, quando ξ=1, φ será 1, mas quando ξ=0, φ não é nulo, como mostrado na Fig.8.11. A análise do gráfico de ξ e φ com uma função da temperatura mostra a existência de uma temperatura característica, denominada de temperatura crítica (T_C – temperatura ordem-desordem), acima da qual não existe ordem de longo alcance. Nessa condição, o único valor estável para ξ é zero, embora o número médio de pares de átomos vizinhos AB possa ser maior que o esperado para uma distribuição aleatória, caracterizando a presença de ordem de curto alcance ($\varphi \neq 0$).

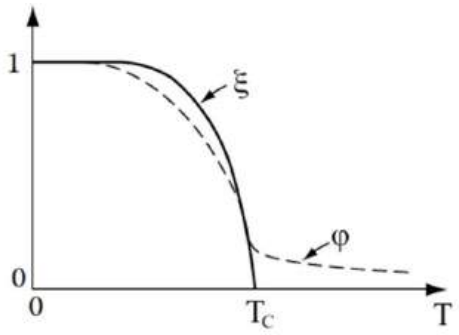


Fig.8.11- Representação esquemática da variação de ξ e φ com a temperatura. Adaptada da Ref. 8.1.

No zero absoluto, o cristal minimizará sua energia livre de Gibbs por meio de um arranjo altamente ordenado (ξ=1), que corresponde a mais baixa energia interna e a uma entropia de configuração igual a zero. Em altas temperaturas, o estado de mínima energia livre de Gibbs conterá alguma desordem, isto é, alguns átomos trocaram de posições por difusão, de modo que eles estarão localizados em sítios errados. O efeito da entropia torna-se mais importante com o aumento da temperatura, de modo que ξ diminui continuamente com o aumento da temperatura até a temperatura crítica (T_C), quando ξ=0.

c) Fases ordenadas

No ordenamento de longo alcance, a estrutura cristalina e os arranjos atômicos podem ser descritos em termos de sub-retículos interpenetrantes, ocupados preferencialmente pelos átomos A e B, criando uma solução sólida ordenada ou super-retículo.

Esses super-retículos tendem a se formar em soluções sólidas que têm simples razões de

proporcionalidade entre os átomos A e B, tais como: A_3B, AB_3 e AB, e são frequentemente referidos como compostos intermetálicos, particularmente quando a fase ordenada se funde congruentemente ou quando a solução sólida intermediária existe sobre uma estreita faixa de composição química. Em outras palavras, os átomos A ocupam as posições no sub-retículo α, enquanto os átomos B ocupam as posições no sub-retículo β e esses dois sub-retículos formam um super-retículo da fase ordenada A_xB_y.

Um exemplo de uma fase com ordem de longo alcance é a fase CuZn (Fig.8.12a). Enquanto a solução desordenada é CCC (cúbica de corpo centrado) com iguais probabilidades de ter átomos de Cu ou Zn em cada ponto do retículo, a fase ordenada tem os átomos de Cu ocupando os vértices da célula unitária e os átomos de Zn ocupam o centro da célula unitária.

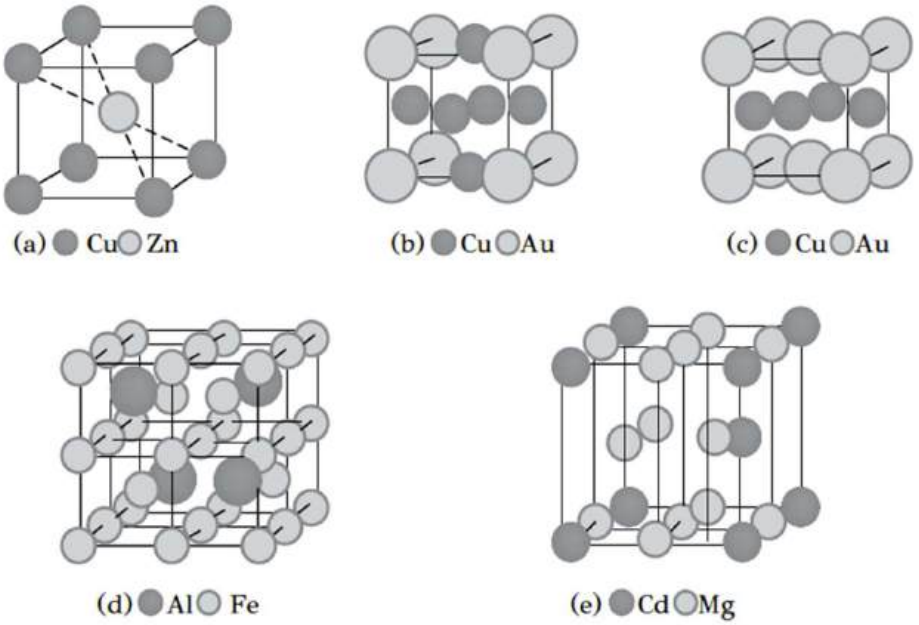


Fig.8.12- Fases ordenadas: a) CuZn; b) Cu_3Au; c) CuAu; d) Fe_3Al; e) Mg_3Cd. Ref. 8.5.

Na Tabela 8.1 são listados cinco dos mais importantes grupos de fases ordenadas com a correspondente estrutura cristalina da fase desordenada. As respectivas células unitárias das fases ordenadas são mostradas na Fig.8.12.

Tabela 8.1- Cinco mais importantes grupos de fases ordenadas. Ref. 8.5.

Estrutura cristalina	Exemplos	Célula unitária
CCC	CuZn, FeCo, FeAl, AlMg, NiAl	Fig.8.12a
CFC	Cu_3Au, Au_3Cu, Ni_3Fe, Ni_3Mn, Ni_3Al	Fig.8.12b
CFC	CuAu, FePt, CoPt	Fig.8.12c
CCC	Fe_3Al, Cu_3Al, Fe_3Si, Fe_3B	Fig.8.12d
HC	Mg_3Cd, Cd_3Mg, Ti_3Al, Ni_3Sn	Fig.8.12e

CCC- cúbico de corpo centrado; CFC- cúbico de face centrada; HC- hexagonal compacto.

Durante a transição de ordenamento, uma solução sólida desordenada é transformada em uma ordenada no resfriamento abaixo da temperatura crítica, T_C. Considere as fases CuZn (β') e Cu_3Au nos seus respectivos diagramas de fases: Cu-Zn (Fig.8.13) e Cu-Au (Fig.8.14). Para a fase CuZn, a temperatura crítica varia de 454 a 468ºC, enquanto para a fase Cu_3Au a temperatura crítica é 390ºC. Para T=0K, as soluções sólidas das fases CuZn e Cu_3Au são completamente ordenadas (ξ=1), correspondendo a um mínimo de energia interna e zero de entropia de configuração.

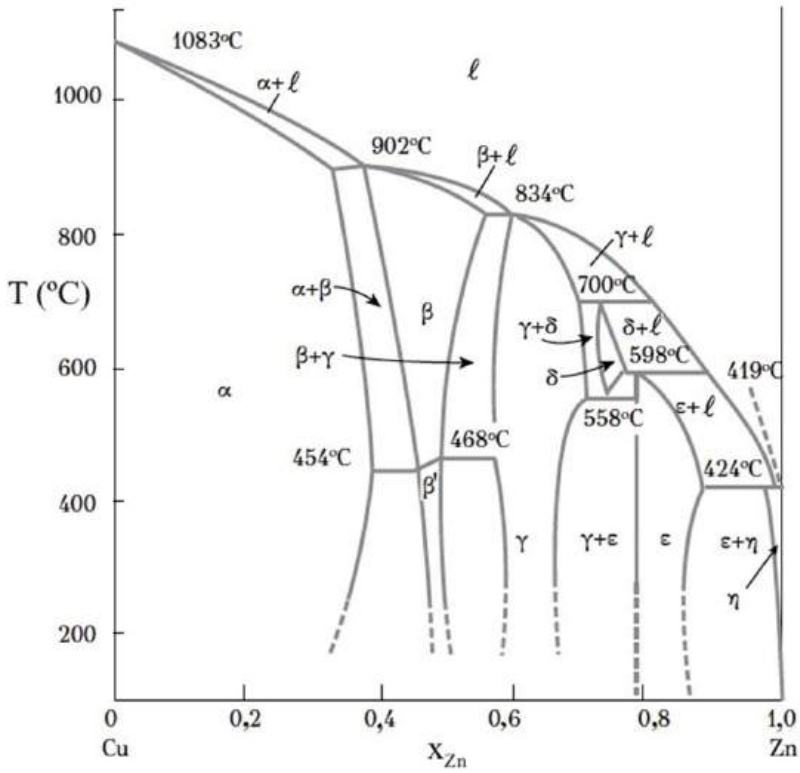


Fig.8.13- Diagrama de fases do sistema Cu-Zn. Entre 454 e 468ºC a fase desordenada CCC (β) se transforma na fase ordenada CuZn (β') no resfriamento. Adaptada da Ref.8.5.

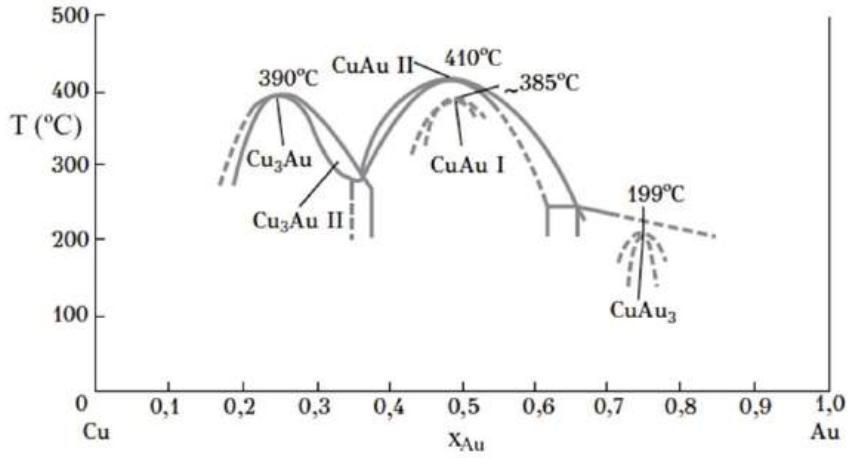


Fig.8.14- Diagrama de fases do sistema Cu-Au. A 390ºC a solução sólida desordenada Cu-Au (CFC) se transforma na fase ordenada Cu_3Au no resfriamento. Adaptada da Ref. 8.5.

Com o aumento da temperatura, a minimização da energia livre de Gibbs é acompanhada pelo aumento da entropia de configuração, isto é, pela introdução de aleatoriedade e desordem no sistema. No caso da fase CuZn, os átomos de Cu difundem e ocupam as posições no sub-retículo do Zn e vice-versa, destruindo o ordenamento.

8.3.2 Termodinâmica e cinética da transformação ordem-desordem

Uma transformação de ordenamento ocorre tipicamente durante o resfriamento a partir de uma solução sólida desordenada que evolui para uma solução sólida ordenada. Durante essa transformação de fase, existe um rearranjo de átomos localizados aleatoriamente nos sítios da solução desordenada para sítios específicos dos sub-retículos na estrutura ordenada.

Considerando uma liga com 50% de A e 50% de B, dos N sítios totais existem N/2 sítios no sub-retículo α e N/2 sítios no sub-retículo β. O número total de átomos A nos sítios α é $N_A^\alpha = r_\alpha \frac{N}{2}$ e o número de átomos B nos sítios β é $N_B^\beta = r_\beta \frac{N}{2}$. Da equação (8.50) e pondo $x_A=x_B=0,5$ tem-se:

$$\xi = \frac{r_\alpha - 0,5}{0,5} = \frac{r_\beta - 0,5}{0,5} \quad \Rightarrow \quad N_A^\alpha = N_B^\beta = \left(\frac{1+\xi}{4}\right)N \tag{8.52}$$

O número de átomos A nos sítios β é $N_A^\beta = \left(1 - r_\beta\right)\frac{N}{2}$ e o número de átomos B nos sítios α é $N_B^\alpha = \left(1 - r_\alpha\right)\frac{N}{2}$. Da equação (8.50) e pondo $x_A=x_B=0,5$ tem-se:

$$\xi = 2r_\alpha - 1 = 2r_\beta - 1 \quad \Rightarrow \quad N_B^\alpha = N_A^\beta = \left(\frac{1-\xi}{4}\right)N \tag{8.53}$$

Se **z** é o número de coordenação, isto é, o número de sítios β circunvizinhados por sítios α e se for considerado que a probabilidade de ter pares A-A, B-B e A-B nos sítios vizinhos é o produto das probabilidades de ocupação desses sítios, tem-se que a probabilidade de um par A-A:

$$zr_\alpha(1-r_\beta) = z\left(\frac{1+\xi}{2}\right)\left(\frac{1-\xi}{2}\right) = z\left(\frac{1-\xi^2}{4}\right) \tag{8.54}$$

O número de pares A-A (P_{AA}) é a probabilidade de ter um par A-A multiplicado pelo número de átomos A (N/2). Para uma **estrutura cúbica de corpo centrado**, z=8, tem-se:

$$P_{AA} = \left(1 - \xi^2\right)N \tag{8.55}$$

Similarmente, o número de pares B-B (P_{BB}) é:

$$P_{BB} = \left(1-\xi^2\right) N \tag{8.56}$$

Além disso, o número de pares A-B e B-A (P_{AB}) é dado por:

$$P_{AB} = \left[r_\alpha r_\beta + \left(1-r_\alpha\right)\left(1-r_\beta\right)\right] z \frac{N}{2} \quad \Rightarrow \quad \text{Para } z=8: \qquad P_{AB} = 2N\left(1+\xi^2\right) \tag{8.57}$$

A energia interna U do sistema, considerando apenas as interações dos vizinhos mais próximos, vale:

$$U = P_{AA}\varepsilon_{AA} + P_{BB}\varepsilon_{BB} + P_{AB}\varepsilon_{AB}$$
$$U = \left(1-\xi^2\right) N\left(\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}\right) + 2N\left(1+\xi^2\right)\varepsilon_{AB} \tag{8.58}$$

onde ε_{AB}, ε_{AA} e ε_{BB} são as energias de ligação dos átomos A-B, A-A e B-B, respectivamente. A entalpia (H=U+PV) é aproximadamente igual à energia interna do sistema, pois em soluções sólidas o termo PV é usualmente muito pequeno comparado com a energia interna. Assim, a entalpia do sistema vale:

$$H = N\left(\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}+2\varepsilon_{AB}\right) + N\xi^2\left(2\varepsilon_{AB}-\varepsilon_{AA}-\varepsilon_{BB}\right) \tag{8.59}$$

A entropia de configuração é dada pela equação de Boltzmann:

$$S = k_B \ln\Omega \tag{8.60}$$

onde k_B=1,38x10^{-23}J/K é a constante de Boltzmann e Ω é o número de maneiras em que os átomos A e B podem ser distribuídos nos sítios α e β. Logo:

$$S = k_B \ln\left[\frac{(N/2)!}{\left(N_A^\alpha\right)!\left(N_B^\alpha\right)!} x \frac{(N/2)!}{\left(N_A^\beta\right)!\left(N_B^\beta\right)!}\right]$$
$$S = k_B \ln\left\{\frac{(N/2)!}{\left[\left(1+\xi\right)N/4\right]!\left[\left(1-\xi\right)N/4\right]!} x \frac{(N/2)!}{\left[\left(1-\xi\right)N/4\right]!\left[\left(1+\xi\right)N/4\right]!}\right\} \tag{8.61}$$

Usando a aproximação de Stirling (lnx!= xlnx-x), tem-se:

$$S = k_B \frac{N}{2}\left[2\ln 2 - (1+\xi)\ln(1+\xi) - (1-\xi)\ln(1-\xi)\right] \tag{8.62}$$

Supondo que N=N_o (número de Avogadro) e lembrando que R=$k_B N_o$ (R=8,314J/Kmol), a equação (8.62) torna-se:

$$S = \frac{R}{2}\left[2\ln 2 - (1+\xi)\ln(1+\xi) - (1-\xi)\ln(1-\xi)\right] \tag{8.63}$$

No limite de ξ=0, S=Rln2, que é a entropia de uma solução aleatória para x_A=x_B=0,5. No limite de ξ=1, S=0, em concordância com que se espera de uma solução com ordem completa.

A energia livre de Gibbs é:

$$G = H - TS$$

$$G = N_o\left(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} + 2\varepsilon_{AB}\right) + N_o\xi^2\left(2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}\right) - \\ -\frac{RT}{2}\left[2\ln 2 - (1+\xi)\ln(1+\xi) - (1-\xi)\ln(1-\xi)\right] \tag{8.64}$$

Se a temperatura aumenta, a entropia de configuração torna-se mais importante em relação ao termo entalpia e ξ diminui. A entropia é máxima quando ξ=0, ou seja, quando existe completa aleatoriedade. Na temperatura crítica, T_C, ξ torna-se de fato zero. Se $\varepsilon = 2\varepsilon_{AB} - \left(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}\right) < 0$ (ΔH_m<0), as ligações A-B são termodinamicamente favoráveis (átomos em solução preferem ser circunvizinhados por átomos dissimilares) e um valor ótimo de ξ será atingido quando G é mínimo. No equilíbrio, a energia livre de Gibbs é mínima e o valor de ξ correspondente é dado por:

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = 2N_o\xi\left(2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}\right) + \frac{RT}{2}\left[\ln\left(\frac{1+\xi}{1-\xi}\right)\right] = 0$$

$$\ln\left(\frac{1+\xi}{1-\xi}\right) = -\frac{4N_o\xi\varepsilon}{RT} \tag{8.65}$$

onde ε<0. Esta equação mostra com o parâmetro de ordem de longa distância (ξ) varia com a temperatura. Supondo que ξ seja pequeno ($\xi \to 0$) na equação (8.65), a temperatura crítica pode ser determinada, representando o lado esquerdo da equação por uma série de potências:

$$\ln\left(\frac{1+\xi}{1-\xi}\right) \approx 2\xi = -\frac{4N_o\xi\varepsilon}{RT_C}$$

$$T_C = -\frac{2N_o\varepsilon}{R} \tag{8.66}$$

Deve-se lembrar que por definição ε é sempre negativo, condição para que a transformação de ordenamento possa ocorrer no sistema. Se $T>T_C$, ξ=0.

A variação de ξ com a temperatura para os super-retículos CuZn e Cu_3Au é mostrada na Fig.8.15. Observa-se que a maneira como ξ diminui até zero é diferente para esses diferentes super-retículos. No super-retículo CuZn, ξ diminui continuamente com a temperatura até 733K, enquanto no super-retículo Cu_3Au ξ diminui somente um pouco com a temperatura até 663K e então cai a zero abruptamente acima de 633K. Essa diferença de comportamento é uma consequência das diferentes configurações nos dois super-retículos.

Com relação ao super-retículo CuZn, observa-se que ξ diminui continuamente com a temperatura até T_C e a perda de ordem de longo alcance na transformação $\beta \to \beta'$ corresponde a uma desordem gradual da estrutura sobre uma faixa de temperaturas. Não existe uma

abrupta mudança de ordem em T_C e, consequentemente, a energia interna e a entalpia serão contínuas através de T_C. A **transformação β→β' é uma transformação de segunda ordem**.

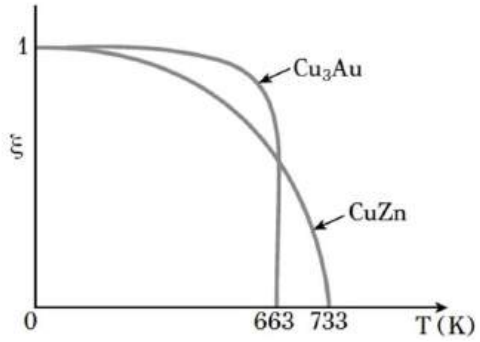


Fig.8.15- Variação de ξ com a temperatura para as fases ordenadas CuZn e Cu_3Au. Ref. 8.5.

No super-retículo Cu_3Au, ξ diminui muito pouco até T_C e então cai abruptamente acima de T_C. Uma mudança substancial na ordem ocorre descontinuamente em T_C. Desde que o estado desordenado terá uma maior entalpia que o estado ordenado (o estado desordenado tem um maior número de ligações dos átomos A-A e B-B), existirá uma mudança descontínua na entalpia em T_C e a **transformação é de primeira ordem.**

No **aquecimento**, o mecanismo de transformação ordem-desordem é mais provavelmente devido à troca de átomos por processos difusionais que ocorrem homogeneamente através do cristal ou de um grão de um policristal.

No **resfriamento**, ocorre a transformação de ordenamento no cristal. Existem dois possíveis mecanismos que explicam a formação da fase ordenada da solução desordenada. A transformação de ordenamento pode ocorrer por um **processo de nucleação e crescimento**, onde pequenas áreas nucleiam dentro da fase desordenada e começam a crescer em domínios ordenados, ou seja, há uma barreira de energia para a formação de domínios ordenados. Os domínios ordenados podem também se formar por um **mecanismo de ordenamento contínuo**, onde rearranjos atômicos locais ocorrem homogeneamente através da fase desordenada, criando domínios ordenados. Esse mecanismo é equivalente à decomposição espinodal (mecanismo para a formação de zonas coerentes em ligas, ou seja, mecanismo de separação de fases) e deve ser capaz de operar em transformações de segunda ordem ou sob grandes super-resfriamentos abaixo de T_C.

Quando a temperatura é reduzida, os domínios ordenados crescem até que eles se encontrem e formam **contornos de antifase**. Os contornos de antifase são contornos entre dois domínios ordenados (Fig.8.16). Os contornos de antifase são bem definidos dentro da estrutura e podem ser observados usando microscopia eletrônica de transmissão (TEM), como

mostrado na Fig.8.17 para a liga Al-Fe.

O estudo da cinética de transformação de desordem-ordem em ligas é desenvolvido por meio de tratamentos térmicos a temperaturas abaixo da temperatura crítica (T_C). Mantendo-se a liga, previamente desordenada, a uma temperatura T constante ($T<T_C$), verifica-se que após um certo intervalo de tempo a liga começa a se ordenar passando gradativamente para uma configuração mais ordenada. Esse fenômeno, que se processa através do tempo, permite estudar a cinética de transformação por meio da medição de certas grandezas físicas, que caracterizam o estado de ordem da liga, a intervalos de tempos regulares. O método experimental mais utilizado para acompanhar a cinética de transformação é a medição da resistividade elétrica. O método de variação no parâmetro do retículo (difração de raios-X) também é usado para quantificar o processo de ordenamento.

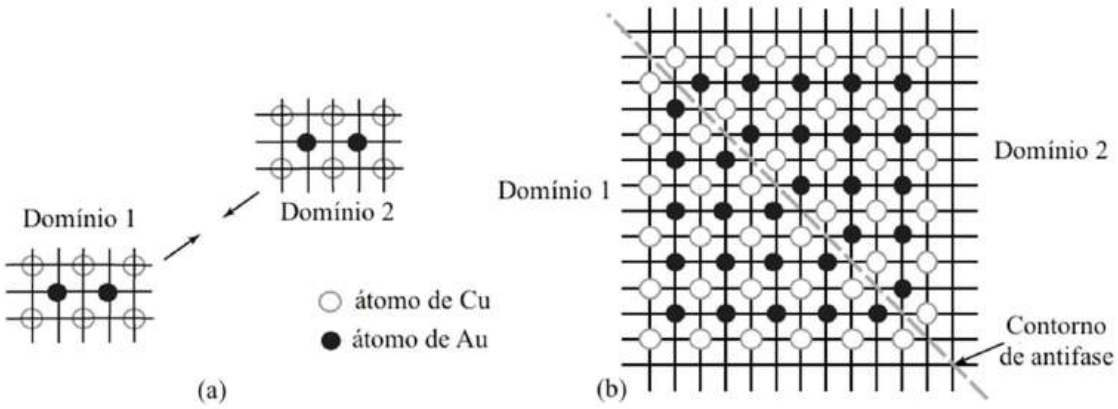


Fig.8.16- a) Crescimento de domínios ordenados; b) formação do contorno de antifase. Adaptada da Ref. 8.5.

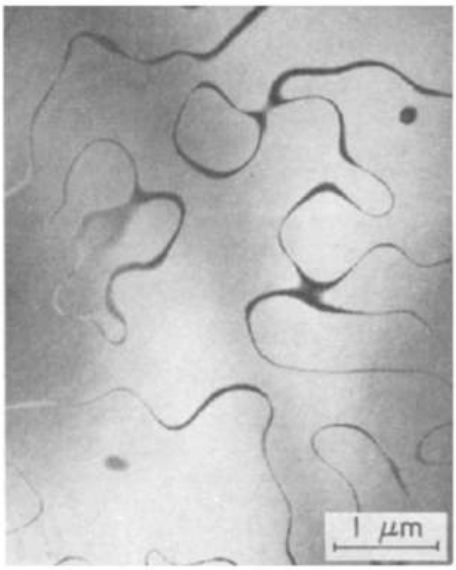


Fig.8.17- Contornos de antifase na liga Fe-Al. Ref. 8.8.

O uso do método da medição da resistividade elétrica para estudar as transformações de ordenamento é facilitada pelo fato de que o início do ordenamento atômico é acompanhado por uma diminuição substancial na resistividade elétrica do material, como mostrado esquematicamente na Fig.8.18, em que o sistema foi resfriado lentamente de uma temperatura acima de T_C.

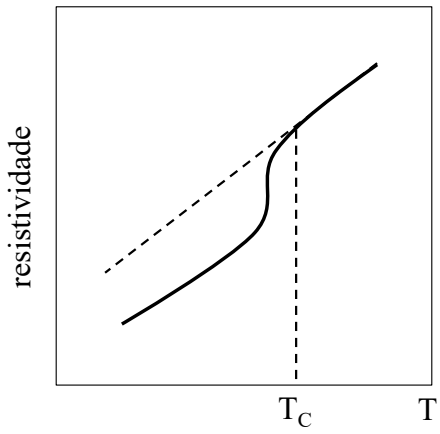


Fig.8.18- Representação esquemática da variação da resistividade elétrica com a temperatura durante o resfriamento na transformação desordem-ordem.

A fração transformada do estado desordenado para o estado ordenado (f) como uma função do tempo, a uma dada temperatura, pode ser calculada:

$$f = \frac{\rho_{desor} - \rho}{\rho_{desor} - \rho_{ord}} \tag{8.67}$$

onde ρ_{desor} é a resistividade elétrica da liga inicialmente desordenada, ρ_{ord} é a resistividade da liga completamente ordenada e ρ é a resistividade a uma dada temperatura. O valor da resistividade elétrica, ρ, é medida a uma dada temperatura a intervalos de tempos, como mostrado na Fig.8.19a para a liga Cu-47% atômico de Pb mantida a 347ºC. Na Fig.8.19b é mostrado o grau de ordem (fração transformada do estado desordenado para o estado ordenado) para a liga Cu-47% atômico de Pb em função do tempo para várias temperaturas.

O modelo usado para descrever o grau de ordem ou fração de ordenamento em ligas tem a forma da equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK):

$$f = 1 - \exp\left[-kt^n\right] \tag{8.68}$$

onde **f** é o grau de ordem em função do tempo, **n** é denominado expoente de Avrami e **k** é um coeficiente cinético que é normalmente descrito pela equação de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{8.69}$$

onde k_0 é um fator pré-exponencial, Q é energia de ativação efetiva para a transformação de ordenamento. O modelo de ordenamento tem três parâmetros ajustáveis: k_0, Q e n.

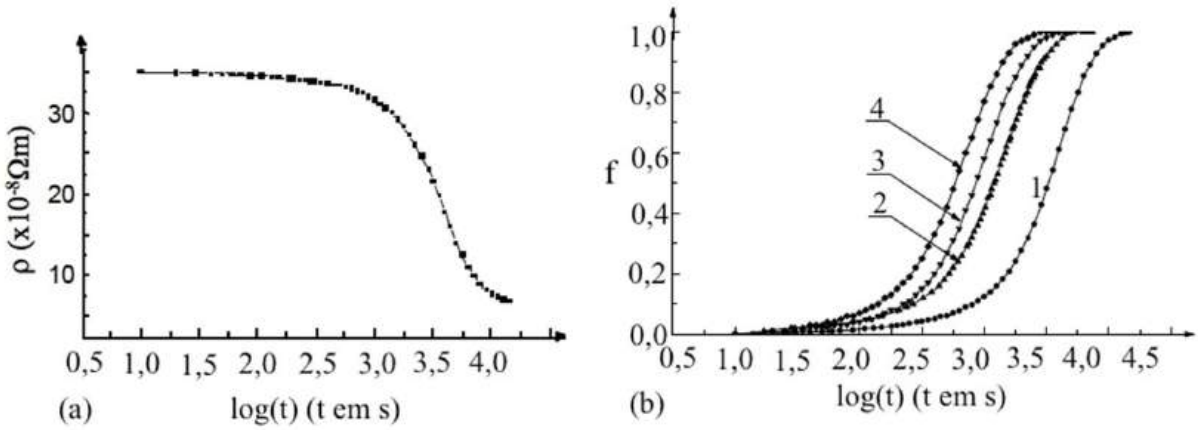


Fig.8.19- Liga Cu-47% atômico de Pb. a) Dependência da resistividade elétrica com o tempo a 347ºC; b) fração de ordenamento como uma função do tempo para as temperaturas: 347ºC (curva 1), 375ºC (curva 2), 389ºC (curva 3) e 413ºC (curva 4). Adaptada da Ref. 8.9.

REFERÊNCIAS

8.1- David A. Porter et al., Phase Transformations in Metals and Alloys. Taylor & Francis Group, 2009.

8.2- P. Papon, J. Leblond and P.H.E. Meijer, The Physics of Phase Transitions: Concepts and Applications. Springer, 2006.

8.3- J. W. Cahn and J. E. Hilliard, Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy. The Journal of Chemical Physics, 28(1958)258.

8.4- J. W. Cahn, On Spinodal Decomposition. Acta Metallurgica, 9(1961)795-801.

8.5- G. N. Haidemenopoulos, Physical Metallurgy: Principles and Design. Taylor & Francis Group, 2018.

8.6- A. K. Sinha, Physical Metallurgy Handbook. McGraw-Hill, 2003.

8.7- R. J. Livak and G. Thomas, Spinodally Decomposed Cu-Ni-Fe Alloys of Asymmetrical Compositions. Acta Metallurgica, 19(1971)497.

8.8- S. M. Allen and J. W. Cahn, A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening. Acta Metallurgica , 27(1979)1085–1095.

8.9- A. Yu. Volkov et al., Kinetics of the disorder→order transformation in the Cu – 47 at.% Pd alloy. Russian Physics Journal, 55/11(2013)1258-1265.

EXERCÍCIOS

8.1) Por que é difícil observar a decomposição espinodal em metais e é mais fácil observar em polímeros?

8.2) Em uma tabela compare os processos de nucleação e crescimento e decomposição espinodal na precipitação, considerando os seguintes aspectos: energia livre de Gibbs ($\partial^2 G / \partial x_B^2$), força motriz, formação do núcleo, mudança da composição da matriz para a nova fase, mudança da estrutura da matriz para a nova fase, sentido da difusão, taxa de transformação e tamanho e distribuição dos precipitados.

8.3) A e B formam uma solução regular com entalpia de mistura positiva e o correspondente diagrama de fases A-B contém uma falha de miscibilidade.

a) Usando a equação (8.49) obtenha a equação para $\partial^2 \Delta G_m / \partial x_B^2$ e determine a temperatura no topo da falha de miscibilidade, T_C, em termos do parâmetro $\Omega = N_o z \left[\varepsilon_{AB} - \left(\frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right) \right]$.

b) Determine a equação da curva da falha de miscibilidade, relacionando T com a fração molar do componente B (sugestão: o limite de solubilidade para este caso simples é dado por $\partial \Delta G / \partial x_B = 0$).

c) Determine a equação da curva do espinodal químico, isto é, $\partial^2 \Delta G_m / \partial x_B^2 = 0$.

d) Trace as curvas da falha de miscibilidade e do espinodal químico, $T = f(x_B)$, para $T_C = 800K$.

8.4) Suponha que uma liga homogênea de composição x_B^0 se decompõe em duas partes com composições $x_B^0 + \Delta x_B$ e $x_B^0 - \Delta x_B$. Mostre que, expressando G usando a série de Taylor: $G\left(x_B^0 + \Delta x_B\right) = G\left(x_B^0\right) + \frac{dG}{dx_B}\left(\Delta x_B\right) + \frac{d^2G}{dx_B^2}\frac{\left(\Delta x_B\right)^2}{2} + \ldots)$, a componente química da energia livre de Gibbs para pequenos valores de Δx_B é dado por $(d^2G / dx_B^2)(\Delta x_B)^2 / 2$.

8.5) Como a composição química da liga afetaria o comprimento de onda inicial de uma microestrutura decomposta espinodalmente a uma dada temperatura?

8.6) Considere a decomposição espinodal.

a) Desenhe e discuta as diferenças entre as linhas ou curvas da falha de miscibilidade,

espinodal químico e espinodal coerente, em um diagrama de fases.
b) Por que é necessário modificar a 2ª lei de Fick para descrever a cinética de decomposição espinodal?

8.7) Mostre, a partir da equação de Gibbs-Duhem, que: $\frac{d\ln\gamma_A}{d\ln c_A}=\frac{d\ln\gamma_B}{d\ln c_B}$.

8.8) Au e Ni têm a estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada). O sistema Au-Ni tem uma falha de miscibilidade na fase CFC com ponto crítico (ponto de máximo) a 1083K. Uma liga homogênea de composição correspondente ao ponto crítico, resfriada de 1150 para 900K, irá se decompor por uma transformação semelhante à eutetoide $CFC_0 \rightarrow CFC_1+CFC_2$ e não por decomposição espinodal. Considerando que os volumes molares do Au e Ni puros são 10,2 e 6,59cm^3/mol, respectivamente, proponha uma explicação para esse resultado.

8.9) Como é definido o parâmetro de ordem de longo alcance? Como se pode calcular o parâmetro de ordem de longo alcance de estudos de difração de raios X?

8.10) Por que cristais ordenados se tornam desordenados a temperaturas suficientemente altas?

8.11) Mostre que a capacidade térmica a pressão constante da liga ordenada AB em função de T e de ξ vale: $C_P = T\frac{\xi^2(1-\xi^2)}{\frac{T}{T_C}-1+\xi^2}\frac{T_C}{T}$. Usando a expansão de Taylor: $\ln(1+x)\approx x-x^2/2+x^3/3$, mostre que $C_P=3R/2$ quando $T=T_C$ (temperatura crítica; $\xi\rightarrow 0$).

Capítulo 9. Recristalização. Crescimento de grão

9.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo será discutido a transformação de fase que ocorre em materiais no estado sólido denominada de **recristalização**, que permite controlar a microestrutura dos materiais e, por consequência, suas propriedades físicas e mecânicas.

Normalmente os materiais, especialmente os metálicos, são deformados plasticamente a frio (temperatura ambiente) visando mudar a sua forma, o que leva a um aumento da energia interna armazenada. Esse aumento da energia armazenada é microestruturalmente associado com o acúmulo de defeitos no reticulado (discordâncias, interfaces e defeitos pontuais) e um material contendo esses defeitos é termodinamicamente instável. Embora a termodinâmica indique que os defeitos deveriam desaparecer espontaneamente, na prática os mecanismos atômicos são frequentemente muito lentos a baixas temperaturas, resultando que as estruturas de defeitos instáveis são retidas após a deformação.

Se o material é subsequentemente aquecido a altas temperaturas (**tratamento térmico de recozimento**), processos ativados termicamente (difusão no estado sólido) reduzem a energia armazenada por meios de mecanismos que rearranjam e aniquilam os defeitos cristalinos. As principais mudanças são: 1) reação de defeitos levando à sua diminuição; 2) aniquilação de discordâncias de sinais opostos; 3) rearranjo de discordâncias em configurações de mais baixa energia; 4) formação de contornos de alto ângulo; 5) absorção de defeitos pontuais e discordâncias pela migração de contornos de alto ângulo; 6) redução da energia de contorno de grão total. As mudanças estruturais 1), 2), 3) e 4) são classificadas como recuperação e as modificações estruturais 5) e 6) são classificadas como recristalização e crescimento de grão, respectivamente. Essa classificação é aproximada, pois a superposição de alguns processos é um fenômeno comum.

A **recuperação** pode ser definida como todo o processo que ocorre no recozimento sem envolver a migração de contornos de alto ângulo (desorientação maior que 10-15º); na recuperação não há uma mudança óbvia na microestrutura óptica. A **recristalização ou recristalização primária** é o desenvolvimento de uma nova estrutura de grãos livres de deformação em um material deformado, associada à formação e migração de contornos de alto ângulo impulsionada pela energia de deformação armazenada. O **crescimento de grão** é definido como o processo que envolve a migração de contornos de grãos, quando a força motriz para a migração é somente a redução da área de contorno de grão por unidade de

volume (crescimento de grão normal). Na **recristalização secundária**, ocorre o crescimento anormal ou descontínuo de grãos, no qual poucos grãos grandes crescem às expensas dos grãos menores, geralmente resultando em uma microestrutura com uma distribuição bimodal de tamanhos de grãos. Esses processos são mostrados esquematicamente na Fig.9.1.

A recristalização primária é particularmente comum em materiais metálicos que são extensivamente deformados plasticamente durante o processamento. Materiais cerâmicos são raramente deformados plasticamente a frio durante o processamento, de modo que a recristalização primária não é comumente observada. Em materiais cerâmicos, o crescimento de grão e a recristalização secundária são os processos de maior interesse.

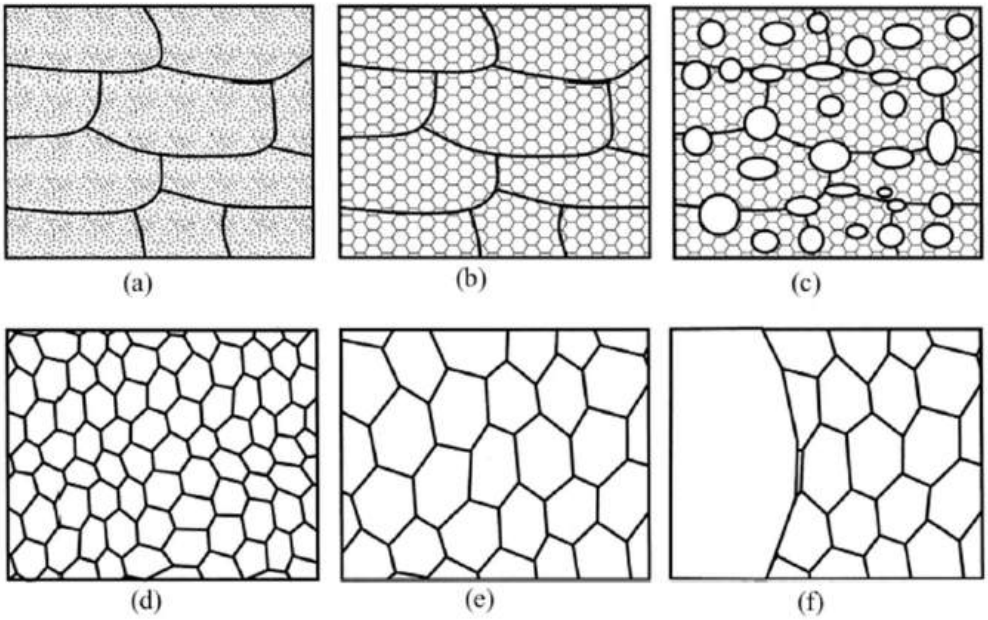


Fig.9.1- Diagrama esquemático dos principais processos no recozimento: a) estado deformado; b) recuperação; c) recristalização parcial; d) microestrutura completamente recristalizada; e) crescimento de grão; f) recristalização secundária. Ref. 9.1.

Desde que o encruamento (fenômeno por meio do qual um material dúctil torna-se mais duro e mais resistente quando ele é deformado plasticamente) aumenta com o aumento da quantidade de deformação plástica do material, observa-se que a resistência mecânica aumenta (tensão de resistência ou limite de resistência) e a ductilidade (medida pelo alongamento em %) diminui. As mudanças nessas propriedades são mostradas na Fig.9.2 para a liga Cu-35Zn (% em peso). Além disso, a condutividade elétrica diminui devido ao espalhamento dos elétrons de condução pelos defeitos pontuais.

O recozimento do material encruado tem por finalidade alterar sua microestrutura e, consequentemente, as suas propriedades mecânicas e físicas. Essas alterações se devem, principalmente, à diminuição da densidade de discordâncias associada à redução da energia

armazenada durante os processos de recuperação e/ou recristalização. Na Fig.9.2 são mostradas as variações na tensão de resistência, ductilidade, condutividade elétrica e no tamanho de grão em função da temperatura de recozimento da liga Cu-35Zn (% em peso) deformada a frio de 75%. Na etapa de recuperação não ocorre mudanças apreciáveis na tensão de resistência, ductilidade e tamanho de grão (a forma dos grãos não muda), mas a condutividade elétrica é recuperada para o seu valor original (antes de deformação a frio). Na recristalização, que ocorre a temperaturas mais altas, observa-se uma redução na tensão de resistência e um aumento na ductilidade (alongamento em %) com a formação de novos grãos livres de deformação. O crescimento de grão ocorre a temperaturas mais elevadas após a completa recristalização e é um processo indesejável do ponto de vista das propriedades mecânicas, desde que materiais com grãos pequenos resulta em uma boa combinação de resistência mecânica e ductilidade.

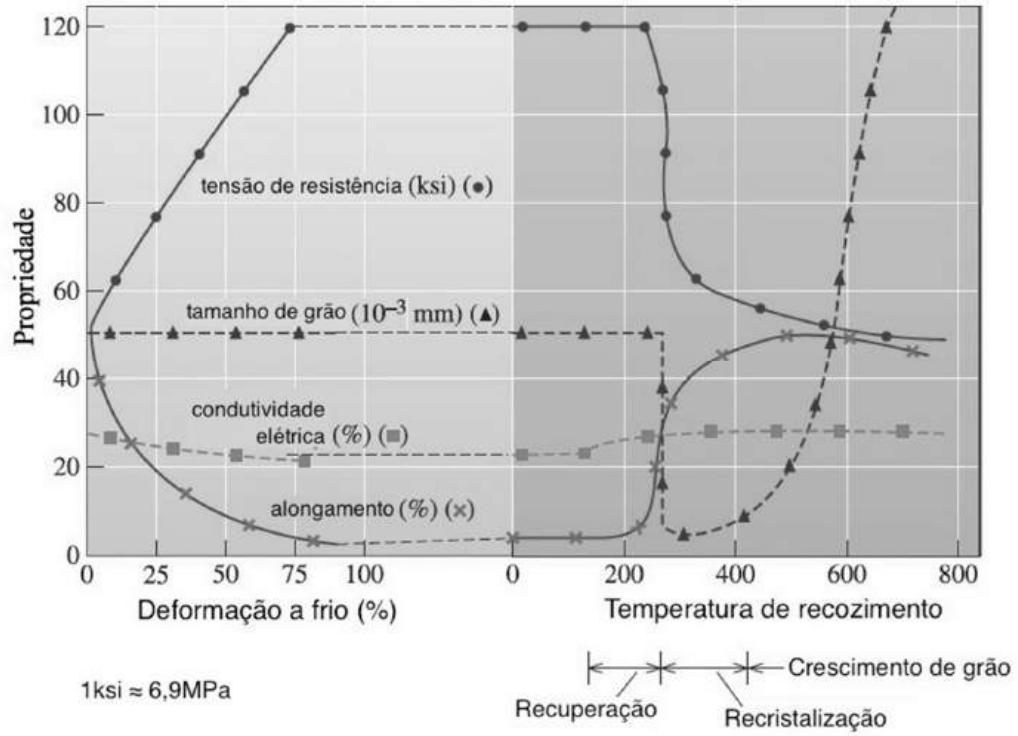


Fig.9.2- Efeito da deformação a frio sobre as propriedades da liga Cu-35Zn (% em peso) e o efeito da temperatura de recozimento sobre as propriedades dessa liga deformada de 75%. 1ksi≈6,9MPA. Adaptada da Ref. 9.2.

A maioria dos materiais metálicos são normalmente deformados a quente em alguma etapa de sua fabricação para a produção de chapas, tubos etc. Nesses processos ocorrem variações estruturais simultâneas, como encruamento, recuperação e recristalização. Os processos de recuperação e recristalização, quando ocorrem durante a deformação, são denominados **recuperação dinâmica** e **recristalização dinâmica**, respectivamente.

9.2 O ESTADO DEFORMADO

Recuperação, recristalização e crescimento de grão são fenômenos intimamente associados com o tratamento térmico de recozimento de materiais deformados a frio. O estado deformado define a subsequente evolução microestrutural em termos do tamanho de grão, forma e orientação dos grãos, principalmente durante a recristalização.

A deformação plástica de um metal (por laminação, trefilação, extrusão etc.) pode ser necessária para encontrar a geometria desejada, mas também pode ser útil na otimização da microestrutura obtida após a solidificação.

Durante a deformação ocorrem mudanças na microestrutura do material. O efeito da deformação em alongar grãos é acompanhada pelo: - aumento na área superficial dos grãos por unidade de volume; - aumento na densidade de discordâncias (ρ) que são geradas continuamente durante a deformação e passam a interagir entre si levando à formação de subestruturas mais complexas; - aumento na concentração de defeitos pontuais: lacunas e intersticiais.

A maior parte da energia gasta na deformação plástica a frio aparece na forma de calor, mas uma fração finita (entre 2 e 10% da energia utilizada na deformação) é armazenada no metal como **energia de deformação** associada com os vários defeitos criados pela deformação. Exceto pela pequena contribuição dos defeitos pontuais, a soma da energia de todas as discordâncias e das novas interfaces representa a **energia de deformação armazenada**, sendo a densidade de discordâncias o termo dominante. A quantidade de energia armazenada aumenta com o aumento da quantidade de deformação e com o abaixamento da temperatura de deformação. A energia de deformação armazenada é a **força motriz para os processos de recuperação e recristalização**.

O metal recozido pode ter densidade de discordâncias da ordem de 10^{10} a $10^{12}m^{-2}$ e o metal deformado a frio pode ter uma densidade de discordâncias da ordem de $10^{16}m^{-2}$ (nº de discordâncias por m^2). Assim, a deformação plástica a frio é capaz de aumentar a densidade de discordâncias em um metal por um fator muito grande: 10^4 a 10^6. Nas Fig.9.3a e Fig.9.3b são mostradas as microestruturas de amostras de Al deformadas a frio de 5% e 30%, respectivamente, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. Observa-se que densidade de discordâncias aumenta com o aumento da quantidade de deformação.

A energia livre de Gibbs do metal deformado é maior do que a de um metal recozido por uma quantidade aproximadamente igual à energia de deformação armazenada. A deformação plástica aumenta a entropia de um metal, mas o efeito é pequeno comparado ao aumento da energia interna (energia de deformação armazenada). Além disso, nas transformações de fases

que ocorrem no estado sólido a variação de volume é muito pequena. Considerando que a deformação ocorra em condições de temperatura e pressão constantes, os termos –TΔS e PΔV na equação da energia livre de Gibbs podem ser negligenciados (equação 2.30):

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S \approx \Delta U \qquad (9.1)$$

onde ΔG é a energia livre de Gibbs associada à energia de deformação armazenada, ou seja, ΔG é força motriz para os processos de recuperação e recristalização. A **energia de deformação armazenada por unidade de volume** é proporcional a Δρ (diferença entre a densidade de discordâncias no estado deformado e recozido), seu valor varia aproximadamente de 2 a 20MPa ($1MPa=1x10^6 J/m^3$) e fornece a força motriz para transformação. Portanto, ela pode ser considerada como a pressão que induz os contornos a se moverem, fazendo com que o grão livre de deformação cresça: é o fenômeno da recristalização.

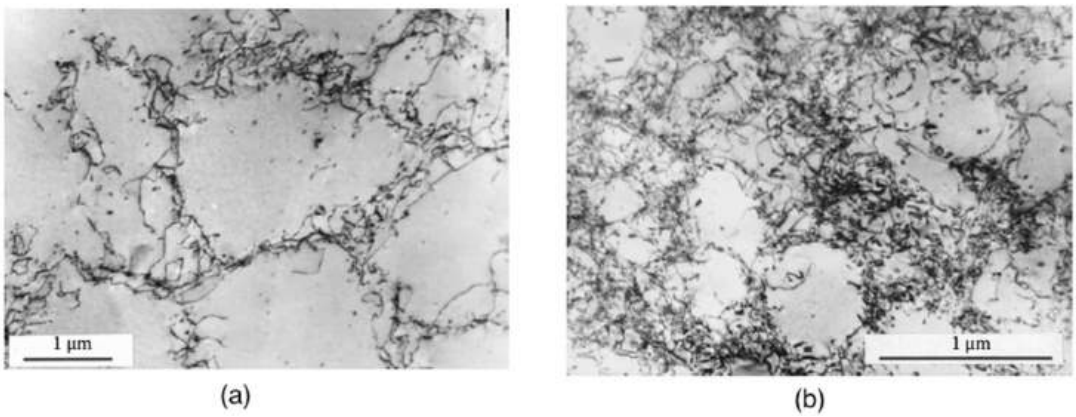


Fig.9.3- Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão mostrando a estrutura de discordâncias em amostras de Al deformadas a frio de: a) 5% e b) 30%. Ref. 9.3.

Os fenômenos de recuperação e recristalização são relacionados à quantidade de energia armazenada durante os processos de deformação plástica. Dessa forma, a condição microestrutural do estado encruado irá determinar o desenvolvimento, o crescimento e a orientação dos núcleos que originarão os grãos durante a recristalização. Os principais fatores que afetam a microestrutura do metal deformado são: energia de falha de empilhamento (energia associada a uma interrupção da sequência normal de empilhamento de planos atômicos em uma estrutura cristalina compactada), átomos de soluto e o tamanho de grão original.

É importante destacar que deformação plástica homogênea de um metal é dificilmente obtida na prática e normalmente observa-se uma distribuição heterogênea de estruturas de discordâncias dentro do mesmo grão e de um grão para o outro. As **heterogeneidades de**

deformação são regiões que apresentam maior densidade de defeitos cristalinos e, geralmente, exibem maiores diferenças de orientação que a encontrada na vizinhança. Consequentemente, essas regiões são locais preferenciais para a nucleação da recristalização. Exemplos típicos de heterogeneidades microestruturais incluem as bandas de deformação, bandas de transição, bandas de cisalhamento e as microbandas, entre outras. Na Fig.9.4 são mostradas algumas dessas heterogeneidades microestruturais em uma amostra de um aço livre de intersticiais (*interstitial free steel*) deformado a frio por extrusão.

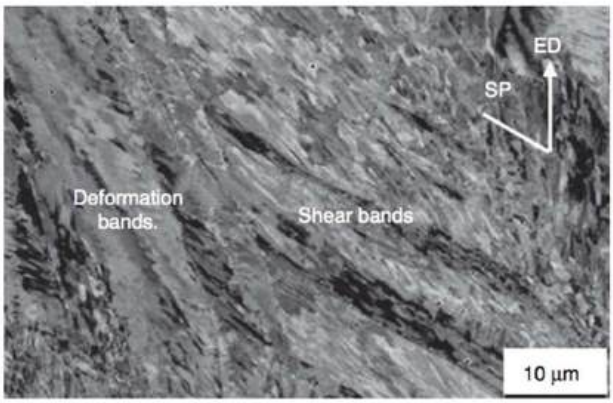


Fig.9.4- Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução de uma amostra de aço livre de intersticiais deformado a frio por extrusão. Deformation bands – bandas de deformação; Shear bands – bandas de cisalhamento. Ref. 9.4.

Como o material deformado se encontra em um estado termodinâmico metaestável, há uma tendência para que ocorram transformações que o conduza a um estado mais estável, desde que seja fornecida a energia de ativação necessária, por meio do aquecimento, para que ocorram os processos termicamente ativados, especialmente aqueles que envolvem a difusão no estado sólido. Parte da energia necessária para essas transformações é fornecida pela liberação da energia de deformação armazenada no material.

9.3 RECUPERAÇÃO

A recuperação abrange todas as mudanças estruturais que não envolvem a varredura da estrutura deformada por contornos de alto ângulo. Alternativamente, recuperação pode ser definida como a restauração de propriedades físicas do metal deformado a frio sem qualquer mudança observável na microestrutura por microscopia óptica. A força motriz para esse processo é uma diminuição da energia de deformação armazenada.

A recuperação produz mudanças na estrutura e propriedades do metal antes do início da formação dos novos grãos recristalizados livres da deformação, ou seja, a recuperação é o estágio inicial do ciclo de recozimento antes que ocorra a recristalização.

Durante a etapa de recuperação ocorrem vários processos: - aniquilação do excesso de defeitos pontuais, particularmente lacunas; - rearranjo de discordâncias em configurações de mais baixa energia; - formação de subgrãos que crescem e se interligam em subcontornos de grãos. Esses eventos são esquematizados na Fig.9.5.

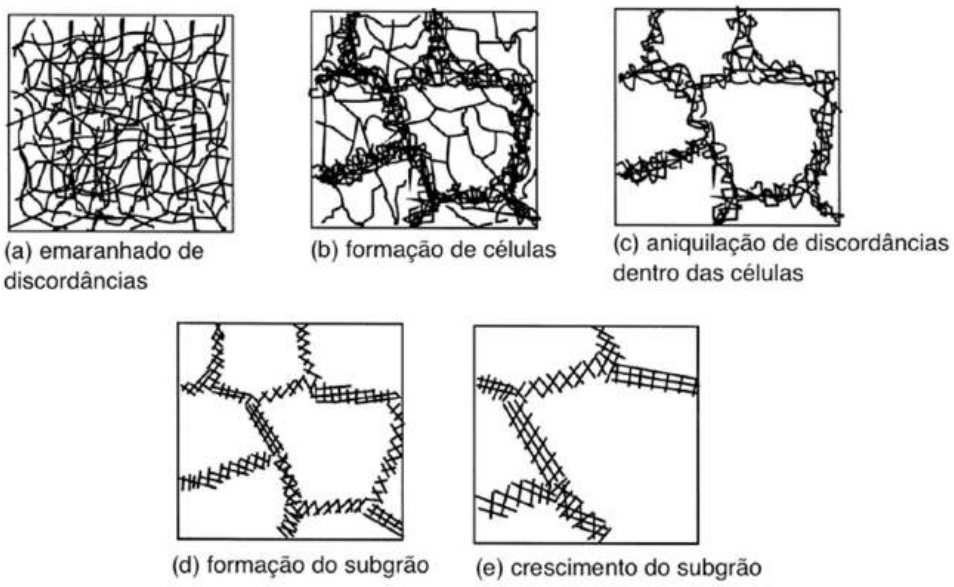


Fig.9.5- Vários estágios na recuperação de um material deformado plasticamente. Adaptada da Ref. 9.1.

A baixas temperaturas de recozimento, acima de $0{,}2T_F$ (onde T_F é a temperatura absoluta de fusão), ocorrerá a aniquilação das lacunas que foram geradas durante a deformação a frio pela migração delas para as discordâncias, contornos de grãos ou interfaces. Isso resulta no aumento da condutividade elétrica do metal. A uma temperatura de recozimento maior, os fenômenos predominantes serão a aniquilação discordâncias de sinais opostos e rearranjo de discordâncias em configurações mais estáveis.

Se, como mostrado na Fig.9.6a, um número desigual de discordâncias positivas e negativas são produzidas durante a deformação, o excesso não pode ser removido por aniquilação (Fig.9.6b). No recozimento, o excesso de discordâncias será rearranjado em configurações de mais baixa energia formando contornos de baixo ângulo (contornos que separam grãos com diferença de orientação menor que 10º). O caso mais simples é mostrado na Fig.9.6c, cuja estrutura pode ser produzida flexionando um monocristal. Esse mecanismo é frequentemente conhecido como **poligonização**.

No caso de um material policristalino submetido a grandes deformações, as estruturas de discordâncias produzidas na deformação e subsequente recozimento são mais complexas. As discordâncias tendem a formar redes bidimensionais. Em ligas de média ou alta energia de

falha de empilhamento, as discordâncias são tipicamente arranjadas após a deformação na forma de uma estrutura de células, em que as paredes das células são emaranhados complexos de discordâncias (A e B na Fig.9.7a). O tamanho das células depende do material e da quantidade de deformação. Na recuperação, as paredes das células tornam-se redes mais regulares de discordâncias ou contornos de baixo ângulo e o número de discordâncias nos interiores das células diminui (Fig.9.7b). Essas células com dimensões menores que 1μm são denominadas de **subgrãos**, que podem ser considerados como microrregiões em que os efeitos da deformação na estrutura foram eliminados. Após a formação dos subgrãos ocorre o processo de coalescimento dos subgrãos, se a temperatura é mantida alta.

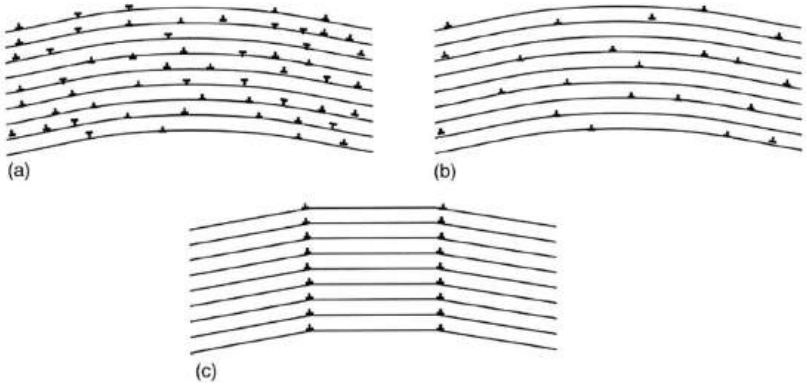


Fig.9.6- Recuperação por poligonização de um cristal flexionado contendo discordâncias em cunha: a) como deformado; b) após a aniquilação de discordâncias; c) formação de contornos de baixo ângulo. Ref. 9.1.

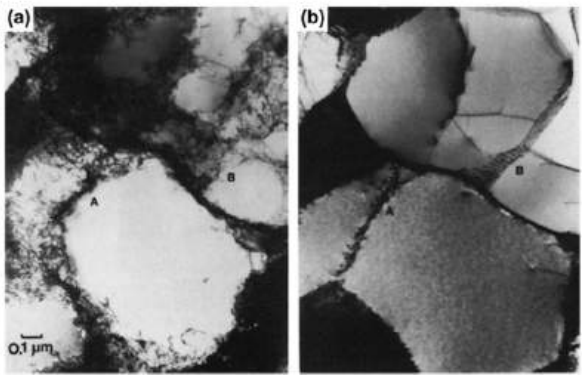


Fig.9.7- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta voltagem de uma amostra de Al deformada de 10% e recozida in situ: a) estrutura deformada; b) mesma região após 2min de recozimento a 250ºC. Ref. 9.1.

No caso de metais de alta energia de falha de empilhamento, o papel da recuperação é muito importante, pois a aniquilação e o rearranjo de discordâncias causam uma considerável diminuição na energia interna. Essa quantidade significativa de recuperação influencia a natureza e cinética de recristalização.

Cinética de recuperação

Experimentalmente, a recuperação é frequentemente avaliada por mudanças em uma grandeza física, tal como: dureza, tensão de escoamento, resistividade elétrica ou evolução do calor liberado. Se a medição da grandeza física na condição recozida é X_R, então a cinética de recuperação, dX_R/dt, pode ser determinada experimentalmente.

Existem relações empíricas que relacionam $\mathbf{X_R}$ e **t** de resultados experimentais, sendo que duas relações isotérmicas são comumente relatadas: cinética do tipo 1 e do tipo 2.

Cinética do tipo 1

$$\frac{dX_R}{dt} = -\frac{c_1}{t} \quad \Rightarrow \quad X_R = c_2 - c_1 \ln t \tag{9.2}$$

onde c_1 e c_2 são constantes. Esta forma de relação não é válida durante o estágio inicial da recuperação ($t \to 0$) quando $X_R = X_0$ ou no fim da recuperação ($t \to \infty$) quando $X_R \to 0$.

Cinética do tipo 2

Para m>1:

$$\frac{dX_R}{dt} = -c_1 \left(X_R\right)^m \quad \Rightarrow \quad \left(X_R\right)^{(1-m)} - \left(X_0\right)^{(1-m)} = (m-1)c_1 t \tag{9.3}$$

Para m=1:

$$\frac{dX_R}{dt} = -c_1 \left(X_R\right)^m \quad \Rightarrow \quad \ln\left(X_R\right) - \ln\left(X_0\right) = c_1 t \tag{9.4}$$

9.4 RECRISTALIZAÇÃO

Recuperação e recristalização são dois fenômenos basicamente diferentes. A recristalização ocorre por migração de contornos de alto ângulo, o que resulta em grandes variações na densidade de defeitos cristalinos, nas propriedades dela dependentes e na textura cristalográfica. A recuperação não envolve a migração de contornos de alto ângulo e não causa grande variações na densidade de defeitos e na textura. Em um recozimento isotérmico, a recuperação inicia rapidamente e prossegue em uma taxa mais lenta a cada instante, enquanto a força motriz para o processo é consumida. Já a cinética de recristalização é bem diferente, pois ela começa muito lentamente, é seguida por um aumento na taxa de recristalização e finalmente ocorre uma diminuição na taxa de cristalização.

A recuperação está presente em todos os processos de recozimento e ocorre antes do aparecimento dos grãos recristalizados. Nos estágios iniciais da recristalização, a recuperação

e a recristalização ocorrem simultaneamente. A energia armazenada por unidade de volume do material não recristalizado é continuamente reduzida devido aos processos de recuperação concorrentes, que retarda a recristalização. Essa competição entre recuperação e recristalização é mais pronunciada em metais e ligas com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e em metais com uma estrutura cristalina cúbica de face centrada com alta energia de falha de empilhamento.

Na recristalização, os grãos deformados a frio com alta densidade de discordâncias são trocados por novos grãos com uma densidade de discordâncias bem menor. A recristalização é considerada completa quando esses novos grãos crescem até se tocarem e as propriedades mecânicas do metal recristalizado se aproximam daquelas do metal antes da deformação a frio.

9.4.1 Nucleação da recristalização

Observações experimentais de cinética de recristalização mostram a existência de tempos de incubação e a evolução sigmoidal da fração transformada em função do tempo no recozimento isotérmico. Estes comportamentos são característicos das transformações que ocorrem por **nucleação e crescimento**.

Experimentos têm demonstrado que a teoria clássica da nucleação não é capaz de explicar adequadamente a recristalização dos metais, devido à baixa força motriz disponível para essa transformação, quando comparada, por exemplo, aos valores de força motriz associados às transformações alotrópicas e à precipitação no estado sólido, como mostrado na Tabela 9.1. No modelo clássico de nucleação, a formação espontânea de um núcleo de recristalização por flutuações térmicas exigiria a formação de uma região de baixa densidade de defeitos, associada a um contorno de alto ângulo. Entretanto, a baixa força motriz da recristalização torna esse processo extremamente improvável. Dessa forma, a nucleação da recristalização não pode ser explicada adequadamente pela formação espontânea de novos núcleos por flutuações térmicas, devendo-se considerar os mecanismos associados à microestrutura previamente deformada.

Logo, a **nucleação da recristalização** ou **início da recristalização** envolve mecanismos de rearranjo de discordâncias por processos de recuperação, de modo a formar uma região com baixa densidade de defeitos associada a um contorno de alto ângulo com alta mobilidade e, portanto, capaz de migrar rapidamente sobre a matriz encruada. Três mecanismos têm sido observados para a nucleação no evento de recristalização, dependendo do material e da quantidade de deformação: nucleação por migração de contornos pré-existentes induzida por

deformação, nucleação por migração de contornos de baixo ângulo e nucleação por coalescimento de subgrãos.

Tabela 9.1- Força motriz para algumas transformações de fases no estado sólido (Ref. 9.5).

Transformação de fase	Força motriz (J/mol)
Precipitação no estado sólido	-2100
Homogeneização a 1000K do Cu-40Ni (% em peso)	-1900
Transformação alotrópica do Sn (291K)	-2200
Transformação alotrópica do Fe (1183K)	-900
Recristalização do Cu encruado	-10,5 a -50,6
Coalescência de finas partículas	-20

a) Nucleação por migração de contornos pré-existentes induzida por deformação

Em policristais encruados, os contornos de grãos da estrutura inicial persistem e, portanto, a estrutura deformada contém diferenças de orientação que caracterizam contornos de alto ângulo. Esses contornos podem migrar, promovendo a aniquilação de discordâncias. O mecanismo de nucleação por migração de contornos pré-existentes induzida por deformação ocorre pela migração de um contorno de alto ângulo pré-existente para o interior de um grão mais deformado (maior densidade de discordâncias), como mostrado na Fig.9.8. A condição para que o processo ocorra é o balanço enérgico favorável entre a diminuição da energia armazenada devido a eliminação de defeitos causada pela passagem do contorno e o aumento da superfície total de contorno de grão devido ao "embarrigamento". O requisito para que esse mecanismo ocorra é a existência de grandes diferenças de deformação entre grãos vizinhos. A deformações devem corresponder a no máximo de 40% de redução.

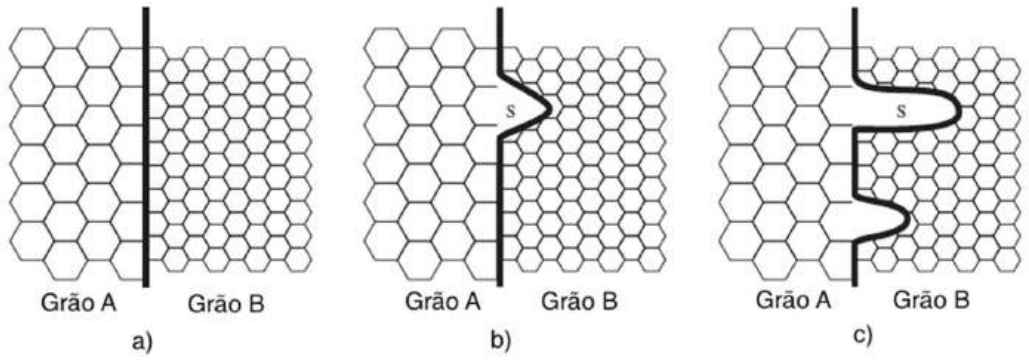


Fig.9.8- Modelo esquemático para a migração de contorno induzida por deformação: a) antes da migração; b) e c) após a migração; grão B tem maior densidade de discordâncias. Adaptada da Ref. 9.6.

b) Nucleação por migração de contornos de baixo ângulo

Uma vez formado o subgrão com o evento da recuperação, ele é capaz de crescer sobre

seus vizinhos pela migração de seus subcontornos (contornos de baixo ângulo) assistida termicamente. O contorno de baixo ângulo em movimento absorve discordâncias, aumentando sua diferença de orientação, sua energia e mobilidade, até que ele seja transformado em um contorno de alto ângulo, caracterizando a nucleação. Na Fig.9.9 é ilustrado esquematicamente o mecanismo de início da recristalização pela migração de contornos de baixo ângulo.

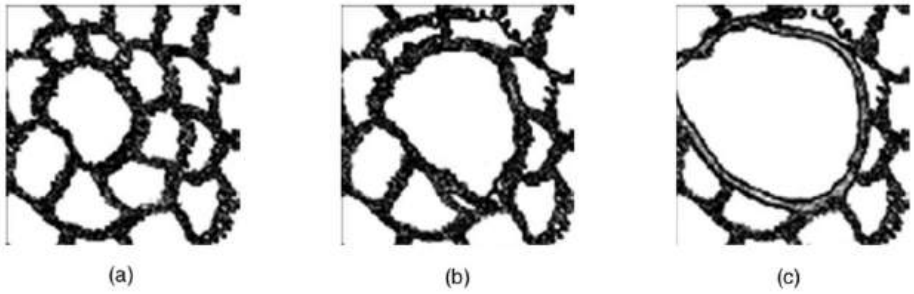


Fig.9.9- A sequência mostra esquematicamente a nucleação de um grão recristalizado pelo movimento de contornos de baixo ângulo: a) subestrutura inicial; b) subgrão maior cresce sobre os menores; c) uma área livre de defeitos associada ao contorno de alto ângulo que está sendo formado. Ref. 9.6.

c) Nucleação por coalescimento de subgrão

O mecanismo consiste no coalescimento de dois subgrãos vizinhos, o que equivale a uma rotação, tornando seus retículos cristalinos coincidentes, como está ilustrado esquematicamente na Fig.9.10. O coalescimento é um mecanismo que promove o crescimento de subgrão e eliminação de contornos de baixo ângulo (diminuindo a energia armazenada).

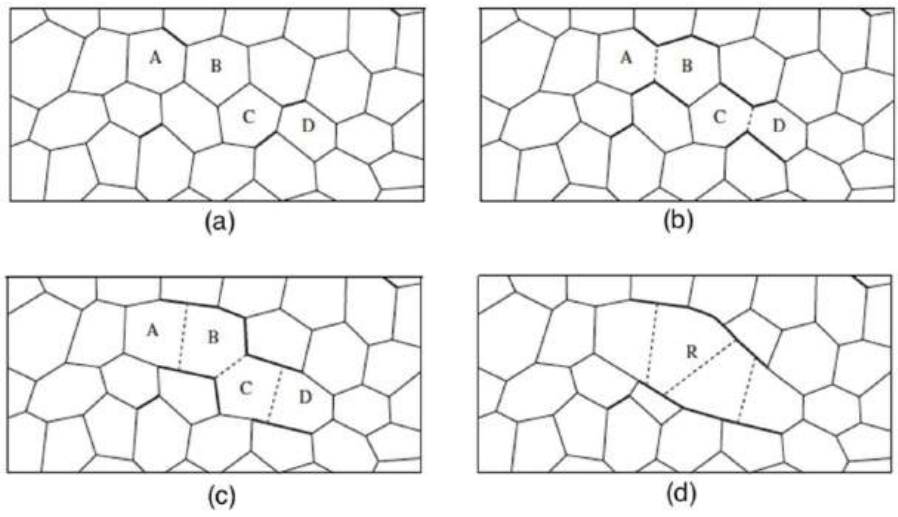
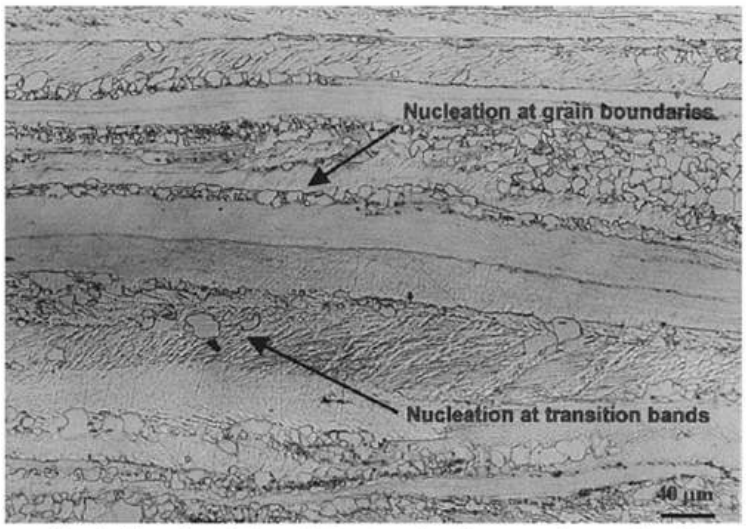


Fig.9.10- Representação esquemática de um grão recristalizado. A diferença de orientação de subgrãos é representada pela linha espessa: a) estrutura original; b) coalescência dos subgrãos A e B, C e D; c) coalescência dos subgrãos B e C; d) formação do grão recristalizado R, que consiste em um grupo de subgrãos coalescidos. Adaptada da Ref. 9.6.

9.4.2 Sítios de nucleação da recristalização

A nucleação ou início da recristalização ocorre preferencialmente nas heterogeneidades da microestrutura deformada. Essas podem estar associadas com características microestruturais pré-existentes, tais como: partículas de segunda fase ou contornos de grãos ou podem ser heterogeneidades induzidas por deformação: bandas de transição e bandas de cisalhamento.

Nos **contornos de grãos**, encontram-se uma alta densidade de discordâncias e elevados gradientes de orientações. Assim, os contornos de grãos são sítios potenciais de nucleação da recristalização, apresentando maior predominância como sítios de nucleação para pequenos graus de deformação. Para grandes deformações, os contornos de grãos continuam a ser locais de nucleação, mas têm a concorrência de regiões do interior dos grãos, o que faz com que sua importância relativa diminua. Na Fig.9.11 é mostrada a nucleação em contornos de grãos em uma amostra de aço elétrico com 1,25% em peso de Si, deformada a frio e recozida a 580ºC por 5min.



Nucleation at grain boundaries - nucleação em contornos de grão
Nucleation at transition bands - nucleação em bandas de transição

Fig.9.11- Núcleos de recristalização em uma amostra de aço com 1,25% em peso Si recozida a 580ºC por 5min, após a deformação a frio. Microscopia óptica. Ref. 9.7.

A nucleação de novos grãos frequentemente ocorre em **partículas de segunda fase** que existiam na estrutura deformada antes do recozimento ou que precipitaram antes de iniciar a recristalização. Na Fig.9.12 é mostrada a imagem, obtida por microscopia eletrônica de transmissão, de uma amostra de aço inoxidável austenítico recozida a 550ºC por 2min, após 50% de deformação a frio.

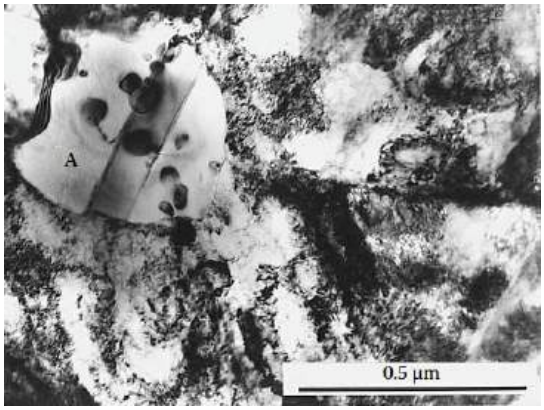


Fig.9.12- Núcleos de recristalização (área A) em partículas de Cr_2N (só existem na área A) em amostra de aço inoxidável Fe-18Cr-14Mn-0,6N (% em peso) recozida a 550ºC por 2min após 50% de deformação a frio. Ref. 9.3.

As **bandas de transição** são também locais preferenciais de nucleação de recristalização, pois uma banda de transição é uma região com grande gradiente de orientação. Um exemplo de recristalização em bandas de transição é mostrado na Fig.9.11.

As **bandas de cisalhamento** também são identificadas como locais preferenciais para o início da recristalização e podem ser observadas por microscopia óptica; as bandas de cisalhamento atravessam contornos de grãos. Na Fig.9.13 é mostrada os núcleos de recristalização formados em bandas de cisalhamento no cobre.

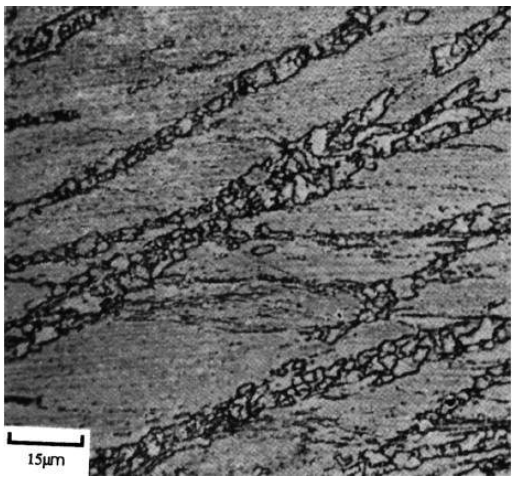


Fig.9.13- Micrografia óptica mostrando a recristalização ocorrendo em bandas de cisalhamento no cobre. Ref. 9.1.

9.4.3 Mobilidade do contorno de alto ângulo

Após a formação do núcleo, a recristalização é controlada pelo seu crescimento. Esse crescimento se dá pela migração dos contornos de alto ângulo, consumindo a matriz deformada (não recristalizada) e removendo os defeitos cristalinos, até que os grãos se

toquem mutualmente; é um processo termodinâmico irreversível. Esse processo é termicamente ativado e é fortemente dependente da temperatura de recozimento.

Quando o contorno de alto ângulo se move em sentido oposto ao seu centro de curvatura, há um fluxo de átomos da região deformada para a região recristalizada. Para que isso ocorra, os átomos devem individualmente vencer uma barreira de ativação.

A velocidade de migração de um contorno de alto ângulo, v_m, durante a recristalização é considerada proporcional à soma das forças que agem sobre o contorno, ΔF:

$$v_m = M \Delta F \tag{9.5}$$

onde M é a mobilidade do contorno. As unidades de ΔF são J/m^3 ou $Pa=N/m^2$ e a magnitude varia de 10kPa para o crescimento de grão a 10MPa ou mais para a recristalização primária. Como a unidade de velocidade é m/s, as unidades de mobilidade são m^4/Js ou $m(sPa)^{-1}$.

A mobilidade dos contornos de alto ângulo é dependente da temperatura e usualmente obedece a uma relação do tipo Arrhenius:

$$M = M_0 \exp\left(-\frac{Q_M}{RT}\right) \tag{9.6}$$

onde Q_M é a energia de ativação aparente. Na Tabela 9.2 são mostrados alguns dados experimentais para a mobilidade dos contornos de alto ângulo, que foram obtidos por várias técnicas em uma variedade de metais de alta pureza.

Tabela 9.2- Energia de ativação para migração aparente de metais de alta pureza (Ref. 9.1).

Material	Energia de ativação para migração (kJ/mol)	Fator pré-exponencial (m/s)	Faixa de temperatura (K)
Al	63	$2x10^4$	273-350
Al	67	$4,8x10^3$	615-705
Cu	121	$7,5x10^6$	405-485
Cu	123	2,4	700-975
Au	80	0,58	593-613
Pb	25	0,011	473-593
Sn	25	0,45	425-500

De acordo com a literatura (Ref. 9.1 e 9.6) as principais forças que agem sobre os contornos de alto ângulo são: força motriz devido à deformação (energia de deformação armazenada), força motriz devido aos contornos de grãos (importante no crescimento de grão), força motriz devido à precipitação descontínua e as forças retardadoras devido aos átomos de soluto e partículas de precipitados. A condição necessária para que a recristalização ocorra é que a somatória dos potenciais termodinâmicos (forças motrizes) seja maior que a

somatória das forças retardadoras.

A presença de átomos de soluto atrasa o fenômeno da recristalização pelo efeito **arraste de soluto**. Os átomos de soluto segregados no contorno de grão devem ser arrastados com o movimento do contorno, exercendo um efeito de retardo e reduzindo a sua mobilidade. Assim, o Al puro pode recristalizar à temperatura ambiente, enquanto o Al comercial (contendo impurezas) tem que ser aquecido a altas temperaturas.

Em ligas com dispersão de **precipitados de segunda fase** existem evidências que mostram o atraso do processo de recristalização. Tais partículas atuam como barreiras à movimentação dos contornos de alto ângulo, podendo retardar esse movimento devido à força de ancoramento exercida sobre esses contornos. Isso ocorre porque a área do contorno diminui quando ele intercepta uma partícula. Como a partícula é imóvel, para que o contorno continue seu movimento, torna-se necessária a criação de uma nova superfície. A Fig.9.14 mostra esquematicamente a situação.

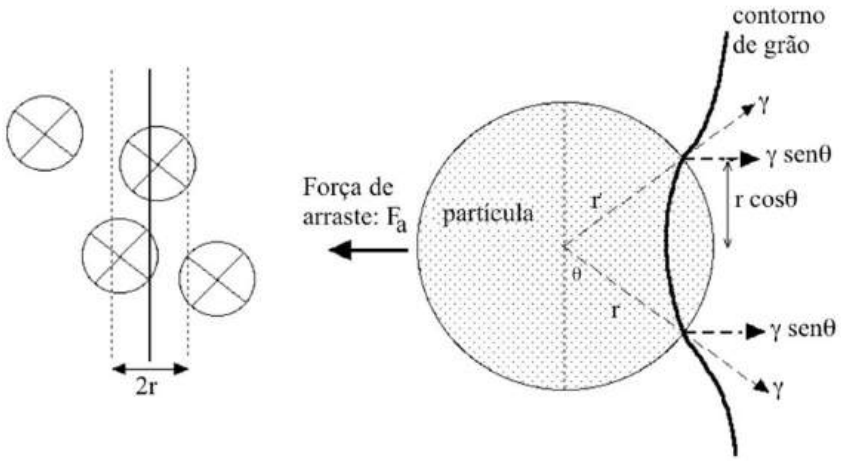


Fig.9.14- Interação de contorno de alto ângulo com uma partícula esférica.

Sendo γ a energia de superfície do contorno (N/m), a força que uma partícula de raio **r** exerce sobre o contorno na linha de contato partícula/contorno, $2\pi r\cos\theta$, é:

$$F = \left(\gamma \operatorname{sen}\theta\right)\left(2\pi r\cos\theta\right) \tag{9.7}$$

A força que a partícula exerce sobre o contorno é máxima para θ=45º:

$$F_{max} = \gamma \pi r \tag{9.8}$$

Supondo que existe um arranjo aleatório de partículas de fração volumétrica **f** (volume de partículas/volume do material), o número de partículas por unidade de volume, N, é:

$$N = \frac{f}{4\pi r^3 / 3} \tag{9.9}$$

Somente partículas dentro de uma distância ±r pode ser interceptada por um plano (Fig.9.14). O número de partículas interceptadas pelo plano de área $1m^2$ é:

$$n = 2\,r\,N = \frac{3f}{2\pi r^2} \tag{9.10}$$

A força de arraste (F_a) que as partículas exercem sobre o contorno vale:

$$F_a = F_{max}\,n = \frac{3\gamma f}{2\,r} \tag{9.11}$$

Observa-se nesta equação que, quanto mais fina for a dispersão de partículas maior será o efeito retardador. No entanto, como esta equação assume uma distribuição aleatória de partículas, caso elas se localizem preferencialmente em contornos de grãos, a força retardadora será maior.

9.4.4 Cinética de recristalização

É conveniente dividir a recristalização primária em dois regimes: nucleação, que corresponde ao aparecimento dos novos grãos na microestrutura, e crescimento, durante o qual os novos grãos substituem progressivamente a microestrutura do material deformado. Embora esses dois eventos ocorram consecutivamente para um determinado grão, os processos de nucleação e crescimento podem ocorrer simultaneamente, em diferentes regiões da amostra. Portanto, a cinética da recristalização pode ser descrita de forma similar à de uma transformação de fase que ocorre por nucleação e crescimento.

A uma temperatura constante, o processo de recristalização inicia lentamente (etapa de nucleação), sendo necessário um tempo de incubação para que a nucleação se torne efetiva. A seguir, a taxa de recristalização evolui para um valor máximo na etapa de crescimento e no final do processo a taxa tende se estabilizar, à medida que os grãos recristalizados passam a interagir entre si durante o crescimento. Assim, as curvas de **recristalização isotérmica** têm tipicamente a forma sigmoidal, como esquematizado na Fig.9.15. A teoria formal da cinética de recristalização é descrita pelo modelo JMAK (Cap.05). A fração recristalizada em função do tempo, para um recozimento isotérmico, é dada pela equação (5.95):

$$f = 1 - \exp\left(-k\,t^n\right) \tag{9.12}$$

onde **n** é denominado expoente de Avrami. O parâmetro **k** depende da taxa de nucleação (I) e da taxa de crescimento (v_c). Supondo que as taxas de nucleação e crescimento sejam constantes e considerando que os grãos crescem em três dimensões, os valores de **k** e **n** valem:

$$k = \pi I \left(v_c \right)^3 / 3 \quad e \quad n = 4 \tag{9.13}$$

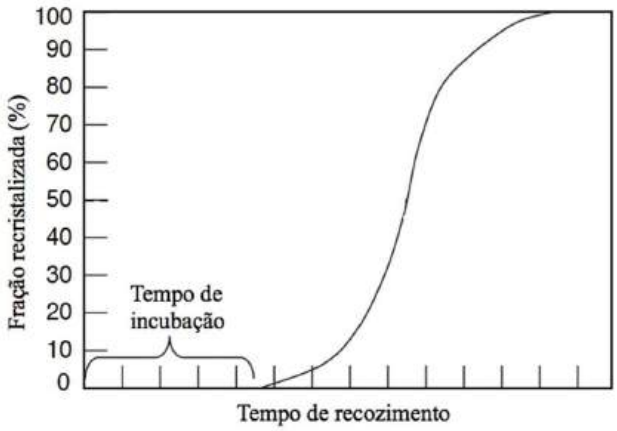


Fig.9.15- Curva de recristalização isotérmica típica.

No modelo de JMAK, considera-se que a nucleação ocorre com uma distribuição aleatória e homogênea dos sítios e que não existe restrição ao crescimento dos grãos em alguma direção. Essas suposições também valem para o caso em que nucleação é considerada ocorrer com saturação de sítios, onde todos os eventos de nucleação ocorrem no início do processo de recristalização no tempo t = 0 e o valor máximo esperado para **n** é 3. Caso ocorra restrição ao crescimento em alguma direção (mudanças da dimensionalidade do sistema), então o expoente de Avrami diminui.

Para comparar os dados medidos experimentalmente com os calculados pelo modelo JMAK, usa-se plotar o gráfico de ln[ln(1/(1-f)] em função de lnt, cuja inclinação é o expoente de Avrami (**n**). Tem-se observado um desvio da cinética de recristalização do gráfico linear ideal do modelo JMAK. Esse desvio e os baixos valores de n que são encontrados em muitas investigações experimentais são, em muitos casos, diretamente atribuídos à heterogeneidade da microestrutura. Isto leva a uma distribuição não aleatória dos sítios de nucleação e da energia armazenada, e a uma taxa de crescimento que diminui com o tempo.

A constante **k** da equação (9.12) é dependente da temperatura e sendo a recristalização ativada termicamente, tem-se:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT} \right) \tag{9.14}$$

onde k_0 é uma constante e Q é a energia de ativação para a transformação.

O desenvolvimento de uma nova microestrutura recristalizada ocorre de maneira bastante heterogênea e está relacionada com a orientação individual dos grãos deformados e com

heterogeneidades de deformação dentro dos diferentes grãos. A heterogeneidade microestrutural observada desde os primeiros estágios da recristalização dificulta a medição da fração recristalizada pelos métodos estereológicos convencionais e a determinação da cinética do processo. Experimentalmente, observou-se uma forte correlação entre o amaciamento, caracterizado pela diminuição da dureza, e a recristalização observada no material durante o recozimento. Assim, a fração volumétrica recristalizada pode ser determinada a partir dos valores experimentais de dureza do material recristalizado e da matriz deformada:

$$f = \frac{H_{f=0} - H_f}{H_{f=0} - H_{f=1}} \tag{9.15}$$

onde $H_{f=0}$, H_f e $H_{f=1}$ são as durezas da matriz deformada, do material com fração recristalizada **f** e do material 100% recristalizado, respectivamente.

9.4.5 Temperatura de recristalização

A temperatura de recristalização, T_{rec}, é definida como a temperatura na qual um dado metal, com uma certa quantidade de deformação a frio, recristalizará completamente em um tempo específico, usualmente 1h. Por razões práticas, considera-se que o material estará completamente recristalizado quando a fração recristalizada for igual a 95%. Algumas vezes 50% da fração recristalizada em 1h de recozimento é também usada na definição de T_{rec}.

Na Tabela 9.3 são listadas as temperaturas de recristalização de vários metais e ligas. Observa-se que alguns metais, tais como: Zn, Pb e Sn, recristalizam a temperaturas menores que a ambiente (25ºC).

Tabela 9.3- Temperaturas de recristalização aproximadas para vários metais e ligas, medidas considerando 95% de fração recristalizada em 1h de recozimento. Adaptada da Ref. 9.8

Material	T_{rec} (ºC)	Material	T_{rec} (ºC)
Cu - refinado por zona	80	Pb	-4
Cu – 5% em peso de Zn	315	Estanho	-4
Al – 99,999%	80	Fe – eletrolítico	399
Al - ligas	316	Fe – aço de baixo C	538
Ag	200	Zn	10

9.4.6 Fatores que afetam a recristalização

Os principais fatores que afetam a cinética de recristalização são: temperatura e tempo de recozimento, quantidade de deformação a frio, pureza do metal, tamanho de grão original, temperatura de deformação e taxa de aquecimento.

a) Temperatura e tempo de recozimento

A temperatura requerida para a recristalização não é exata, pois ela depende da composição da liga (Tabela 9.3) e, em particular, da quantidade de deformação a frio. Temperaturas de recristalização para metais de pureza comercial estão no intervalo de 0,3 a 0,5 de sua temperatura absoluta de fusão.

Uma série de curvas de recristalização isotérmicas para o Cu de alta pureza (99,999) é mostrada na Fig.9.16a. Observa-se que a recristalização ocorre mais rapidamente a altas temperaturas. Supondo 50% da fração recristalizada, as curvas da Fig.9.16a permitem determinar o tempo necessário para recristalizar a estrutura de 50% na temperatura de recozimento. Fazendo o gráfico do tempo para 50% de recristalização (escala logarítmica) em função do inverso da temperatura absoluta tem-se uma linha reta (Fig.9.16b). Isso indica que a cinética de recristalização segue uma equação do tipo Arrhenius:

$$\text{taxa} = \frac{1}{t_{rec}} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{9.16}$$

onde A é constante, Q é energia de ativação em J/mol (se refere à transformação como um todo e usualmente não é constante), t_{rec} é o tempo para 50% de recristalização e T é a temperatura de recozimento em K.

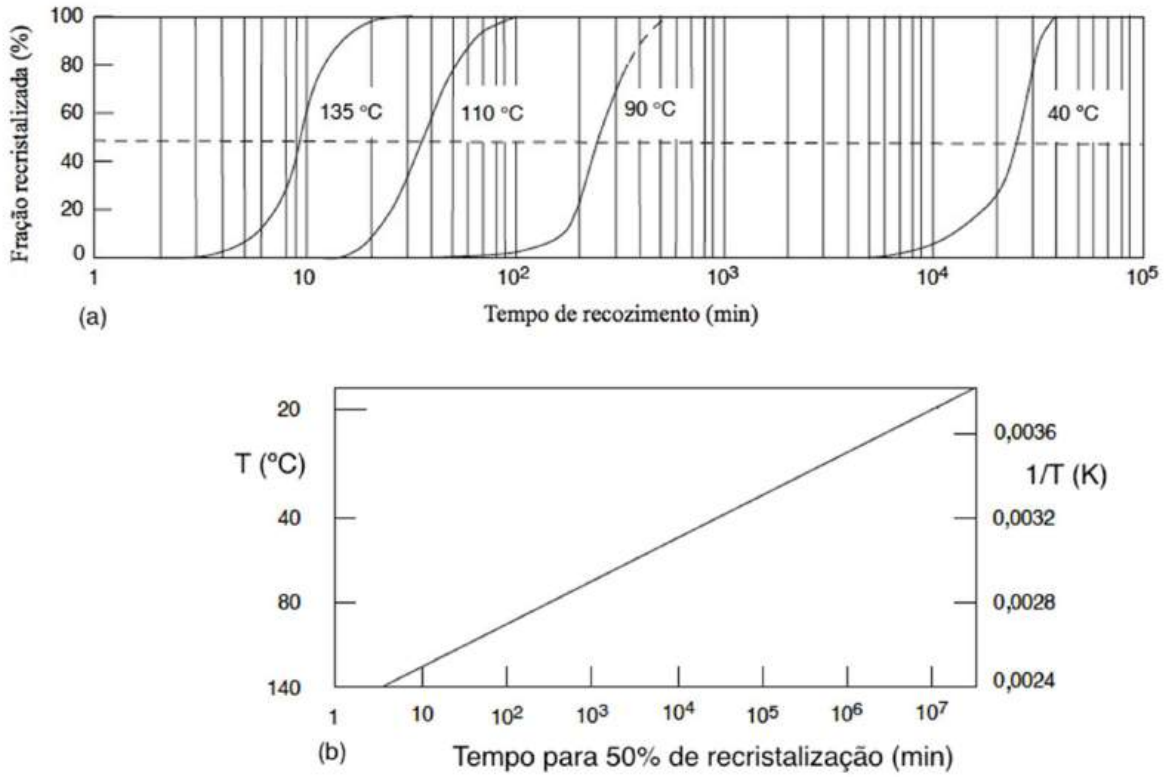


Fig.9.16- a) Fração recristalizada no recozimento isotérmico do Cu com 99,999% de pureza; b) tempo de 50% de recristalização em função da temperatura. Adaptada da Ref. 9.9.

Desde que a deformação a frio é um método de aumento de resistência mecânica de muitos metais, a equação (9.16) pode ser usada para estimar se o material será estável em serviço por longos períodos a moderadas temperaturas de serviço.

Exemplo 9.1

A estabilidade de um fio de Cu a 100ºC (373K) pode ser estimada supondo $A=10^{12}min^{-1}$ *e* $Q/R=15000K$. *O tempo para 50% de recristalização é:*

$$\frac{1}{t_{0,5}} = 10^{12}\exp\left(-\frac{15000}{73}\right) \quad \Rightarrow \quad t_{0,5} = 2{,}92x10^{5}\,min \approx 48000h$$

b) Quantidade de deformação a frio

A quantidade de deformação a frio afeta a taxa de recristalização, pois a quantidade de deformação altera a quantidade de energia armazenada. Quando a quantidade de deformação a frio aumenta, a recristalização se completa a temperaturas mais baixas e em tempos de recozimento mais curtos. Na Fig.9.17 é mostrado o gráfico do efeito da quantidade de deformação a frio aplicada em amostras de Al sobre a cinética de recristalização à temperatura de recozimento constante de 350ºC. O aumento na quantidade de deformação a frio reduz o tempo para que ocorra a recristalização e reduz o período de incubação.

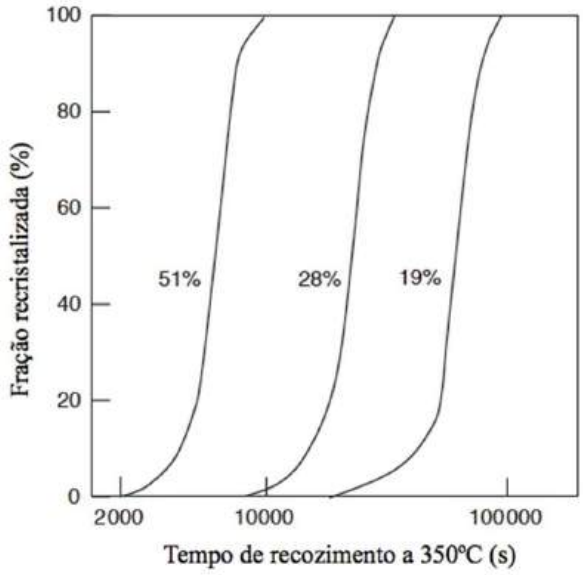


Fig.9.17 – Efeito da quantidade de deformação a frio sobre a recristalização do Al. Adaptada da Ref. 9.9.

A aumento na quantidade de deformação a frio resulta em um tamanho de grão recristalizado (tamanho de grão após o término da recristalização, antes que ocorra o

crescimento de grão) menor, como mostrado na Fig.9.18 para o latão α (liga de Cu e Zn, com menos de 35% em peso de Zn). Observa-se que o tamanho de grão recristalizado aumenta rapidamente com a diminuição da quantidade de deformação a frio. Além disso, existe uma quantidade mínima de deformação a frio (**quantidade crítica de deformação**) que permite a amostra recristalizar em um intervalo de tempo factível. Observa-se também que a temperatura de recozimento tem pouco influência sobre o tamanho de grão. Na Fig.9.18, a quantidade crítica de deformação é aproximadamente 3% (deformação imposta à amostra por tração). A deformação crítica e a temperatura de recristalização não são uma propriedade do material, desde que seus valores variam com o tipo de deformação imposta ao material: torção, tração, laminação etc.

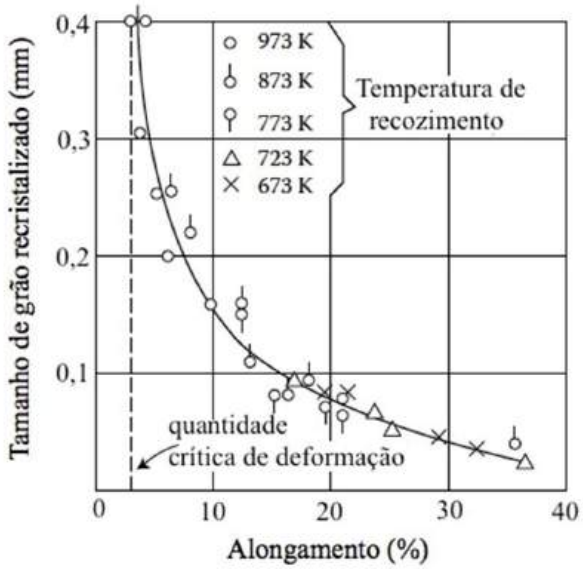


Fig.9.18- Efeito da quantidade de deformação a frio sobre o tamanho de grão recristalizado do latão α. Adaptada da Ref. 9.10.

c) Pureza do metal

Metais muito puros exibem temperaturas de recristalização mais baixas quando comparadas com suas ligas (Tabela 9.3). Impurezas, solutos e/ou partículas finas de segunda fase reduzem a mobilidade de migração dos contornos de alto ângulo e, portanto, retardam a recristalização. Impurezas em solução sólida tendem a migrar para discordâncias e contornos de grãos, reduzindo o movimento deles e elevando a temperatura de início da recristalização, como pode ser verificado na Fig.9.19 para o Al de alta pureza contendo Fe em solução sólida.

d) Tamanho de grão inicial

Geralmente, observa-se que o material com um tamanho de grão inicial (antes da

deformação a frio) pequeno recristalizará mais rapidamente que o material com tamanho de grão grande, como mostrado na Fig.9.20a. Quanto menor o tamanho de grão inicial do material maior o número de contornos por unidade de volume, que constituem obstáculos ao movimento das discordâncias durante a deformação, resultando em uma maior a quantidade de regiões com altas densidades de discordâncias, o que aumenta a energia armazenada e, por consequência, a taxa de recristalização.

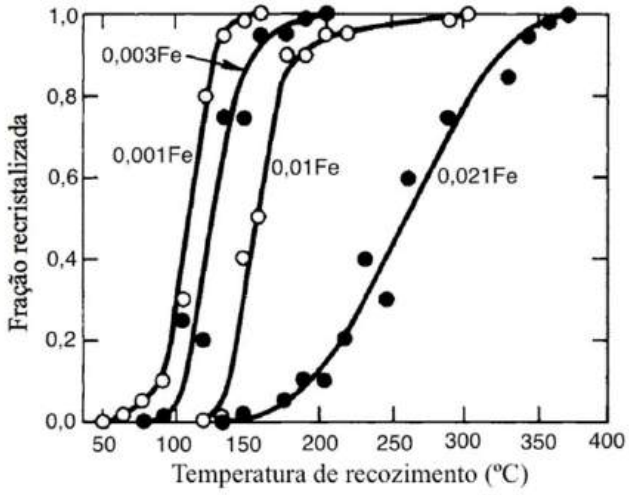


Fig.9.19- O efeito do Fe em solução sólida na temperatura de recristalização do Al de alta pureza. Composição do Fe em %W. Ref. 9.11.

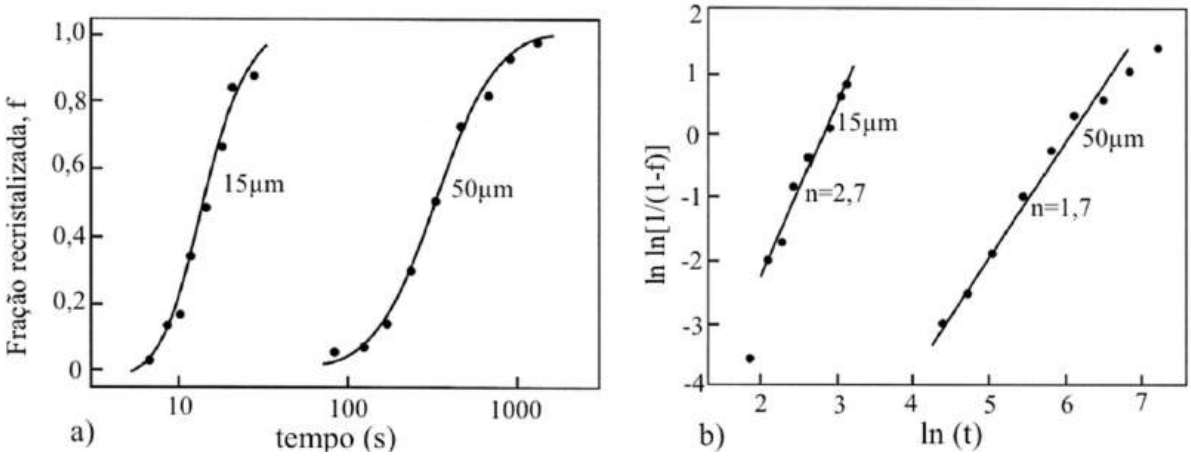


Fig.9.20- a) Cinética de recristalização a 225ºC do Cu com diferente tamanho de grão inicial laminado a frio de 93%; b) gráfico de JMAK. Adaptada da Ref. 9.12.

e) Temperatura de deformação e taxa de aquecimento

Quando a **temperatura de deformação** é aumentada acima da temperatura ambiente, uma maior quantidade de deformação é requerida para obter uma equivalente fração recristalizada para um dado tempo e temperatura de recozimento. Quando a temperatura de deformação aumenta, a recuperação dinâmica começa a ocorrer durante o processo de

deformação, o que significa que menos energia será armazenada no material e, portanto, menor será a força motriz para a recristalização estática (recristalização após a deformação).

O efeito da **taxa de aquecimento** no desenvolvimento da microestrutura recristalizada está associado à sua influência nas taxas de recuperação, nucleação e crescimento dos novos grãos. Em altas taxas de aquecimento, o tempo disponível para a recuperação durante o aquecimento é reduzido, retardando a aniquilação e o rearranjo das discordâncias. Como consequência, uma maior parcela da energia armazenada pela deformação permanece disponível no início da recristalização, podendo alterar as taxas de nucleação e de crescimento e, consequentemente, a microestrutura recristalizada. Como uma alta energia armazenada aumenta mais a taxa de nucleação do que a taxa ou velocidade de crescimento, uma elevada taxa de aquecimento resulta em grãos recristalizados menores (Fig.9.21).

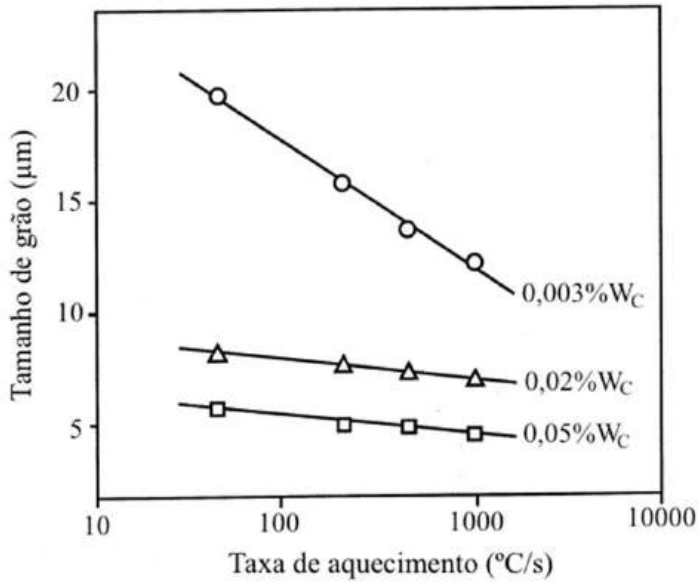


Fig.9.21- Efeito da taxa de aquecimento sobre o tamanho de grão recristalizado em aços de baixo carbono (%W_C - % em peso de carbono). Adaptada da Ref. 9.13.

9.4.7 Tamanho do grão recristalizado

Uma importante característica de uma transformação de fase, como a recristalização, é o tempo necessário para que uma determinada fração volumétrica do material seja transformada. Normalmente, esse tempo é calculado supondo que a fração recristalizada é de 50% ou 95%. Supondo que as taxas de nucleação e crescimento são constantes e considerando que os grãos crescem em três dimensões, das equações (9.12 e 9.13) tem-se:

$$f = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{3} I \left(v_c\right)^3 t^4\right] \tag{9.17}$$

O tempo de recozimento para uma fração recristalizada de 95% vale:

$$0,95 = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{3} I \left(v_c\right)^3 t_{0,95}^4\right] \quad \Rightarrow \quad t_{0,95} = \left[\frac{2,86}{\left(v_c\right)^3 I}\right]^{1/4} \tag{9.18}$$

onde $t_{0,95}$ é o tempo de recozimento requerido para obter 95% do volume do material recristalizado, I é a taxa de nucleação (número de núcleos/m^3) e v_c é a velocidade de crescimento.

A taxa de nucleação e a velocidade de crescimento aumentam quando a temperatura de recozimento aumenta, pois, a recristalização ocorre mais rapidamente a altas temperaturas (Fig.9.16a). Se I e v_c aumentam (pelo aumento na quantidade de deformação a frio), a recristalização a uma dada temperatura ocorrerá em tempos mais curtos, o que significa que a temperatura de recristalização para o recozimento de 1h será menor. Existe uma relação inversa entre a temperatura de recristalização, T_{rec}, e as taxas de nucleação e de crescimento.

O número de núcleos formados por unidade de volume (N) é dado por:

$$N = I\, t_{0,95} = 1,30\left(\frac{I}{v_c}\right)^{3/4} \tag{9.19}$$

Se **d** é o tamanho médio do grão recristalizado, o número de grãos por unidade de volume é proporcional a $1/d^3$, de modo que:

$$d_{0,95} \propto \left(\frac{v_c}{I}\right)^{1/4} \tag{9.20}$$

onde $d_{0,95}$ é o tamanho médio do grão supondo 95% de fração recristalizada. Generalizando a equação (9.20) para o tamanho de grão recristalizado:

$$d = C\left(\frac{v_c}{I}\right)^{1/4} \tag{9.21}$$

onde C é uma constante. Observa-se nesta equação que a razão v_c/I é útil para se estimar o tamanho de grão recristalizado. Um tamanho de grão recristalizado pequeno pode ser obtido mantendo a razão I/v_c alta, isto é, uma alta taxa de nucleação e uma baixa velocidade de crescimento ou muitos núcleos formados com um pequeno crescimento.

Na Fig.9.22 é mostrada um gráfico de I, v_c e a razão I/v_c em função da quantidade de deformação para o Al. Observa-se que o aumento na quantidade de deformação a frio acarreta um aumento nos valores de I, v_c e I/v_c. Logo, quanto maior a quantidade de deformação menor será o tamanho de grão recristalizado (tamanho de grão no fim da recristalização). Como I e v_c variam com a temperatura segundo a equação de Arrhenius, com praticamente o mesmo valor de Q (energia de ativação), espera-se que a razão I/v_c seja pouco influenciada

pela temperatura de recozimento. Assim, o tamanho de grão recristalizado tem uma fraca dependência com a temperatura de recozimento (Fig.9.18). Além disso, a temperatura de recristalização diminui quando se aumenta a quantidade de deformação a frio (Fig.9.23).

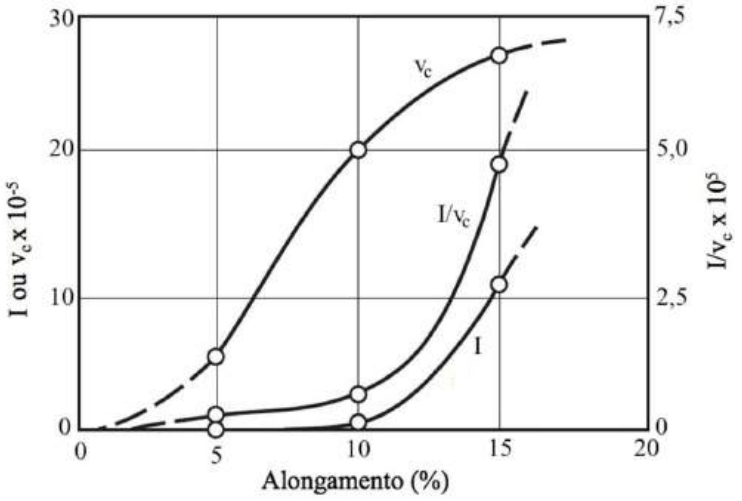


Fig.9.22- Efeito da deformação a frio sobre a velocidade de crescimento (v_c), taxa de nucleação (I) e a razão I/v_c para o Al recozido a 350ºC. Adaptada da Ref. 9.10.

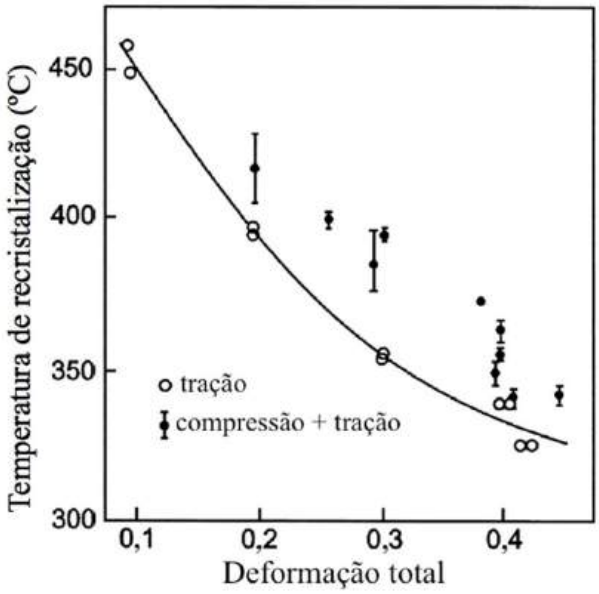


Fig.9.23- Efeito da deformação total aplicada (tração ou combinação de tração e compressão) em amostras de Cu sobre a temperatura de recristalização. Adaptada da Ref. 9.1.

9.4.8 Leis da recristalização

As leis da recristalização são afirmações qualitativas, baseadas em muitos resultados experimentais, que buscam racionalizar o comportamento dos materiais no processo de recristalização. Essas leis preveem os efeitos da microestrutura inicial (tamanho de grão) e parâmetros de processo (quantidade de deformação a frio e temperatura de recozimento) sobre

o tempo para a recristalização e o tamanho de grão após a recristalização. Essas leis são obedecidas em muitos casos e são facilmente racionalizadas se a recristalização é considerada como um fenômeno de nucleação e crescimento, controlada por processos ativados termicamente, cuja força motriz é fornecida pela energia de deformação armazenada.

Leis da recristalização:

1. Uma deformação mínima é necessária para iniciar a recristalização. A deformação deve ser suficiente para fornecer um núcleo para a recristalização e para fornecer a necessária força motriz para sustentar seu crescimento.
2. O tempo no qual a recristalização ocorre diminui quando a temperatura de recozimento aumenta. Isso decorre do fato de que os mecanismos microscópicos que controlam a recristalização são termicamente ativados e a relação entre a taxa de recristalização e a temperatura é dada pela equação de Arrhenius.
3. A temperatura para o início da recristalização diminui com o aumento da deformação.
4. O tamanho de grão recristalizado depende principalmente da quantidade de deformação a frio, sendo menor para grandes quantidades de deformação, e é insensível à temperatura de recozimento.
5. Para uma dada quantidade de deformação, a temperatura de recristalização será aumentada por um tamanho de grão inicial maior ou uma temperatura de deformação maior.

9.5 CRESCIMENTO DE GRÃO

A recristalização prossegue por uma combinação dos fenômenos de nucleação de novos grãos e do crescimento desses grãos absorvendo todo o material encruado. O crescimento das regiões recristalizadas ocorre pela migração de contornos de alto ângulo, que continua até que os grãos recristalizados se toquem mutuamente. A migração de contornos de alto ângulo, "varrendo" a microestrutura e eliminando defeitos cristalinos, é um processo irreversível.

Quando a recristalização está completa, a estrutura não é ainda estável e posterior crescimento dos grãos recristalizados pode ocorrer se o material é mantido a temperaturas elevadas. Há uma tendência de alguns grãos continuarem a crescer provocando o desaparecimento de outros. Em um material totalmente recristalizado, a força motriz para o crescimento de grão espontâneo a altas temperaturas está associada à redução da energia que é armazenada no material na forma de contornos de grãos, ou seja, está associada à energia superficial dos contornos de grãos. Quando os grãos crescem em tamanho e decrescem em número, a área de contorno de grão por unidade de volume diminui e, assim, a energia

superficial total decresce.

Entretanto, ao contrário da recristalização, o crescimento de grão não está restrito aos materiais metálicos. Pode ocorrer em quaisquer materiais policristalinos, como em materiais cerâmicos ou filmes finos, e mesmo em outros materiais menos comuns na engenharia como o gelo. Em materiais cerâmicos, fatores como poros, presença de determinadas impurezas ou fusão nos contornos de grãos têm que ser considerados.

A força motriz para o crescimento de grão é aproximadamente duas ordens de grandeza menor que para a recristalização. Consequentemente, para uma dada temperatura, a velocidade de migração de contornos no crescimento de grão será bem menor que na recristalização. Portanto, o crescimento de grão é mais afetado pelo efeito de arraste de solutos e partículas de segunda fase.

Quando os grãos crescem uniformemente, ou seja, a maioria tem em todos os instantes tamanhos próximos do tamanho médio, define-se o fenômeno como **crescimento de grão normal** ou simplesmente **crescimento de grão**. Se ocorre o crescimento preferencial de alguns grãos, levando a uma distribuição estatística bimodal de tamanho de grão, o processo é conhecido como **crescimento de grão anormal** ou **recristalização secundária**.

9.5.1 Crescimento de grão normal

Um contorno de grão curvado experimenta uma força que age na direção de seu centro de curvatura. Em um policristal, onde os contornos de grãos exibem diferentes curvaturas, as forças têm diferentes magnitudes e não estão em equilíbrio. A estrutura é, portanto, instável. A altas temperaturas de recozimento, essas forças produzirão a migração dos contornos de grãos no sentido de seu centro de curvatura, como mostrado esquematicamente para uma estrutura de grãos em duas dimensões na Fig.9.24.

Para uma estrutura de grãos estável, os grãos formam uma rede policristalina hexagonal, na qual os lados dos grãos seriam planos e cada conjunto de três contornos de grãos se encontraria em um ponto de junção tripla, formando ângulos diedros de 120º. Como o tamanho dos grãos aumenta durante o crescimento de grão, o número total de grãos no sistema deve diminuir, garantindo a conservação do volume do sistema. Assim, os grãos com menos de seis lados apresentam curvaturas côncavas, são instáveis e tendem a diminuir de tamanho, enquanto aqueles com mais de seis lados apresentam curvaturas convexas e tendem a crescer, consumindo os grãos com menos de seis lados. O crescimento de grão ocorre pelo movimento dos contornos de grãos, como resultado da difusão de átomos.

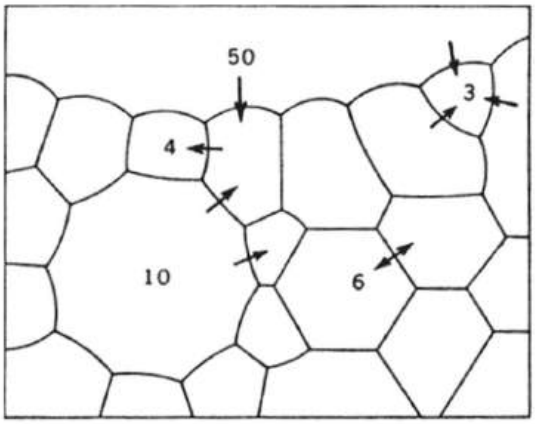


Fig.9.24- Diagrama esquemático bidimensional do arranjo de grãos (sistema monofásico), em que todos os contornos de grãos se interceptam em um ângulo de 120º. Grãos com mais de 6 lados crescem, enquanto os grãos com menos de 6 lados contraem e desaparecem; as flechas indicam a direção e sentido de migração do contorno de grão. Ref. 9.8.

a) Força motriz

A força motriz para o crescimento de grão é a diminuição na energia dos contornos de grãos do material, quando o tamanho de grão aumenta. A redução da energia está associada com o decréscimo na área do contorno de grão por unidade de volume e, idealmente, ela seria minimizada quando a amostra se tornasse um monocristal.

O mecanismo no qual ocorre o decréscimo na energia livre é a migração dos contornos de grãos. A velocidade de migração dos contornos de grãos é proporcional à diferença de pressão na interface entre dois grãos adjacentes, ΔP. Essa diferença de pressão é relacionada com a curvatura da interface (equação 2.24):

$$v_{cg} = M_{cg}\,\Delta P = M_{cg}\,\gamma_{cg}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) \qquad (9.22)$$

onde $\mathbf{v_{cg}}$ é a velocidade de migração do contorno de grão, M_{cg} é a mobilidade do contorno de grão, R_1 e R_2 são os raios de curvatura principais do contorno de energia de superfície γ_{cg}. Se o contorno é parte de uma esfera de raio R, então $R_1=R_2=R$. Supondo que a energia de superfície é a mesma em todos os contornos de grãos e que o raio de curvatura, R, é proporcional ao raio médio de um grão individual, $\bar{R}$, da equação (9.22) tem-se:

$$\Delta P = \frac{\alpha\,\gamma_{cg}}{\bar{R}} \quad \Rightarrow \quad v_{cg} = M_{cg}\,\frac{\alpha\,\gamma_{cg}}{\bar{R}} \qquad (9.23)$$

onde α é uma constante geométrica da ordem da unidade.

Os contornos de grãos se movem na direção de seu centro de curvatura por meio do fluxo difusional de átomos no sentido oposto. Portanto, a migração do contorno é um processo

ativado termicamente e a mobilidade deve variar exponencialmente com a temperatura:

$$M_{cg} = M_{0,cg} \exp\left(-\frac{Q_{M,cg}}{RT}\right) \tag{9.24}$$

onde $Q_{M,cg}$ é a energia de ativação para o processo de migração do contorno de grão.

b) Cinética de crescimento de grão

Foi mostrado que a altas temperaturas os contornos de grãos na amostra recristalizada migrarão de modo a reduzir o número total de grãos e, desse modo, aumentar o diâmetro médio do grão. Em um material monofásico, a taxa em que o diâmetro médio do grão ($\bar{D}$) aumenta com o tempo dependerá da mobilidade do contorno de grão e da força motriz para a migração do contorno de grão.

Correlacionando o raio médio de um grão individual com o diâmetro médio do grão, $\bar{R} = \bar{D}/2$, da equação (9.23) tem-se:

$$\bar{v}_{cg} = \alpha' M_{cg} \frac{\gamma_{cg}}{\bar{D}} \tag{9.25}$$

onde α' é uma constante e $\bar{v}_{cg}$ é velocidade de migração média do contorno de grão. Pondo $\bar{v}_{cg} \approx \frac{d\bar{D}}{dt}$:

$$\frac{d\bar{D}}{dt} = \alpha' M_{cg} \frac{\gamma_{cg}}{\bar{D}} \tag{9.26}$$

Observa-se nesta equação que a taxa de crescimento do grão é inversamente proporcional a $\bar{D}$ e aumenta rapidamente com o aumento da temperatura, devido ao aumento da mobilidade do contorno, M_{cg}. Denominando de D_0 o diâmetro do grão em t=0s, integrando a equação (9.26) resulta:

$$\bar{D}^2 = D_0^2 + k\,t \tag{9.27}$$

onde $k=2\alpha' M_{cg}\gamma_{cg}$, $\bar{D}$ é o diâmetro médio do grão (tamanho de grão médio) após o tempo **t** à temperatura **T** e D_0 é o diâmetro de grão inicial. Sendo $Q_{M,cg}$ a energia de ativação para a migração do contorno de grão, tem-se:

$$\bar{D}^2 = D_0^2 + k_0 t \exp\left(-\frac{Q_{M,cg}}{RT}\right) \tag{9.28}$$

onde k_0 é uma constante. Experimentalmente é encontrado que o crescimento de grão em materiais monofásicos segue a relação:

$$\bar{D} = k' t^{1/n} \tag{9.29}$$

supondo $\bar{D} > D_0$. O valor de **n**, expoente do crescimento de grão, é geralmente maior que 2 (valor teórico) e varia com a composição química do material e temperatura de recozimento. Na Fig.9.25 são mostrados os valores de 1/n para uma variedade de metais e ligas em função da temperatura de recozimento. Os valores de n tendem a ser menores a temperaturas de recozimento mais altas.

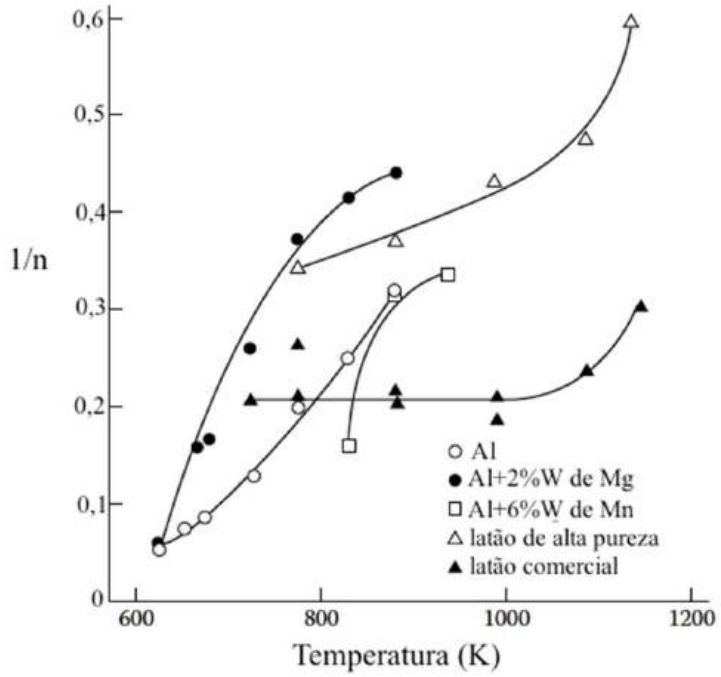


Fig.9.25- Valores de 1/n para vários materiais em função da temperatura de recozimento. Adaptada da Ref. 9.14.

A cinética de crescimento tem sido estudada em cerâmicas e os resultados mostram um intervalo similar dos expoentes de crescimento de grão: ZnO (n=3), MgO (n=2 a 3), CdO (n=3) e $Ca_{0,16}Zr_{0,84}O_{1,84}$ (n=2,5) (Ref. 9.1).

c) Fatores que afetam o crescimento de grão

O crescimento de grão envolve a migração de contornos de grãos, e sua cinética é fortemente influenciada pelo fato de que a mobilidade desses contornos depende da **temperatura**. Como a força motriz para o crescimento de grão é, em geral, muito pequena quando comparada à da recristalização, um crescimento de grão significativo é observado somente em temperaturas muito elevadas.

Durante o crescimento de grão normal a **espessura da amostra** e as energias superficiais relativas aos contornos de grãos e à interface metal/vapor são fatores limitantes do tamanho

de grão. Na Fig.9.26 é mostrada as forças atuantes na ranhura (ou entalhe) formada no encontro de um contorno de grão com a superfície livre. A força retardadora que impede o crescimento de grão devido às ranhuras superficiais é proporcional ao quadrado da energia de superfície do contorno de grão e inversamente proporcional à espessura da amostra.

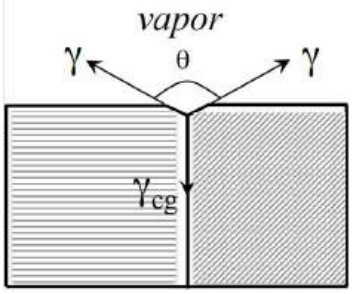


Fig.9.26- Forças que atuam na ranhura ou entalhe no encontro do contorno de grão com a superfície livre. γ – energia de superfície metal-vapor; γ_{cg} – energia de superfície do contorno de grão.

Um **material fortemente texturizado** (orientação cristalográfica preferencial pronunciada) contém inevitavelmente muitos contornos de baixo ângulo, que são contornos de baixa mobilidade, o que leva a uma redução da força motriz para o crescimento de grão.

A presença de **átomos de soluto** tem efeito retardador significativo no crescimento de grão pelo efeito **arraste de soluto**. Os átomos de soluto segregados no contorno de grão devem ser arrastados com o movimento do contorno, exercendo um efeito de retardo e reduzindo a sua mobilidade. Contudo, esse efeito retardador não é suficiente para estabilizar a estrutura de grãos da matriz.

Outro fator que inibe o crescimento de grão, por meio do ancoramento dos contornos de grãos, é a presença de **partículas de segunda fase**. Essas partículas atuam como barreiras à movimentação dos contornos de grãos, retardando seu movimento devido à força de ancoramento que exercem sobre eles. Isso ocorre porque a área do contorno de grão diminui quando ele intercepta uma partícula. Como a partícula é imóvel, para que o contorno continue a sua movimentação, é necessária a criação de uma nova superfície.

Zener mostrou que as partículas de segunda fase limitam o tamanho de grão durante o crescimento de grão e o crescimento cessa após um tamanho de grão limite ter sido alcançado. A partir da equação (9.11), a força de arraste (F_a) que as partículas exercem sobre o contorno de grão vale:

$$F_a = \frac{3\gamma_{cg} f}{2r} \tag{9.30}$$

onde γ_{cg} é a energia de superfície do contorno de grão, **f** é fração volumétrica das partículas, **r**

é o raio das partículas esféricas e F_a é a força de arraste em N/m^2.

A força motriz por unidade de área, F_{mot}, para o movimento do contorno de grão (diferença de pressão na interface entre dois grãos adjacentes) é dado pela equação (9.23):

$$F_{mot} = \frac{\alpha \gamma_{cg}}{\bar{R}} \tag{9.31}$$

onde $\bar{R}$ é o raio médio do grão. O crescimento de grão cessa quando a força motriz, F_{mot}, se iguala à força de arraste, F_a:

$$F_{mot} = F_a \quad \Rightarrow \quad R_{lim} = \frac{2\alpha r}{3f} \quad \Rightarrow \quad D_{lim} = \frac{4\alpha r}{3f} \tag{9.32}$$

onde D_{lim} é o tamanho de grão limite.

Pondo α=1, resulta no conhecido tamanho de grão limite de Smith-Zener:

$$D_{lim} = \frac{4r}{3f} \tag{9.33}$$

9.5.2 Crescimento de grão anormal ou recristalização secundária

Dos fatores que restringem o crescimento de grão normal, que são impurezas (solutos) em solução sólida, presença de partículas de segunda fase, presença de textura cristalográfica forte e limitações devido a espessura da amostra, apenas os três últimos podem efetivamente restringir o crescimento de grão. Quando a inibição ao crescimento de grão ocorre, a recristalização secundária ou crescimento de grão anormal é frequentemente possível.

A recristalização secundária é usualmente induzida pela elevação da temperatura de recozimento acima da qual o crescimento de grão normal ocorreu. A recristalização secundária é realmente um caso de crescimento de grão exagerado. Geralmente, observa-se na recristalização secundária uma distribuição bimodal no tamanho de grão, com alguns grãos crescendo muito mais rapidamente que os demais.

O efeito de uma dispersão de partículas sobre o crescimento de grão é ilustrado na Fig.9.27. Observa-se que a estabilização de um tamanho de grão pequeno durante o aquecimento a altas temperaturas requer uma grande fração volumétrica de partículas bem pequenas. Contudo, se a temperatura é muito alta, as partículas tendem a coalescer ou dissolver e, quando isso ocorre, alguns contornos de grãos podem se mover antes de outros e ocorre o crescimento de grão anormal. Por exemplo, aços acalmados ao Al contém precipitados de AlN que estabilizam o crescimento do tamanho de grão durante o aquecimento. Contudo, sua efetividade desaparece acima de 1000ºC quando os precipitados começam a dissolver e ocorre o crescimento de grão anormal.

Na Fig.9.28 é mostrada a microestrutura de uma amostra de aço Fe-3% em peso de Si recozida a 1373K, onde se observa a recristalização secundária ou crescimento de grão anormal a partir de uma matriz primária recristalizada. O crescimento de grão normal foi inibido por partículas de segunda fase dispersas.

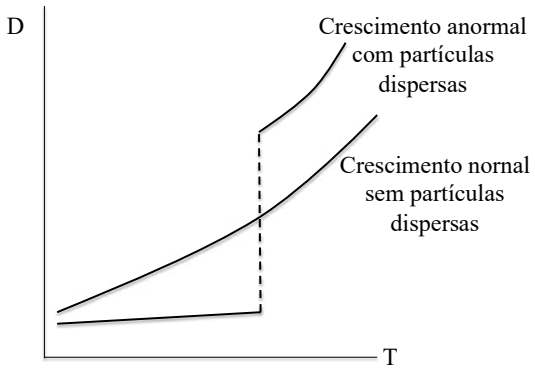


Fig.9.27- Ilustração do efeito da dispersão de partículas sobre o crescimento de grãos.

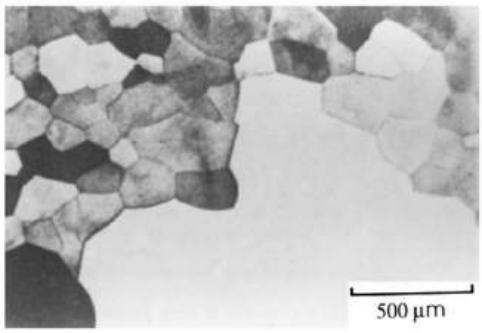


Fig.9.28- Recristalização secundária em aço Fe-3% em peso de Si recozido a 1373K. Ref. 9.8.

Como a recristalização primária, o progresso da recristalização secundária pode ser descrito pela equação de JMAK (equação 9.12). Contudo, a força motriz para a recristalização secundária é a diminuição na energia superficial total dos contornos de grãos. A recristalização secundária é um importante método para produzir materiais com grandes grãos e contribui no processamento de ligas Fe-Si para aplicações elétricas.

A recristalização secundária é comum em materiais cerâmicos, onde o crescimento de grão é frequentemente inibido por uma quantidade pequena de partículas de segunda fase ou porosidade durante o processo de sinterização.

9.6 TEXTURA CRISTALOGRÁFICA DE DEFORMAÇÃO E RECRISTALIZAÇÃO

Define-se textura cristalográfica como uma orientação preferencial presente em um agregado policristalino. Em geral, cada grão apresenta uma orientação cristalográfica

diferente da de seus vizinhos, com diferenças de orientação da ordem de dezenas de graus. Considerando o agregado de forma global, entretanto, as orientações dos diferentes grãos podem ser concentrar, em menor ou maior grau, em torno de uma ou mais orientações particulares. Nessa condição, o agregado policristalino apresenta textura cristalográfica ou orientação preferencial. Assim, a textura pode ser entendida como uma condição em que a distribuição das orientações cristalográficas dos grãos de um policristal não é aleatória.

A textura pode se desenvolver em um metal ou liga durante uma ou mais operações de processamento, tais como: fundição, conformação mecânica e recozimento.

Durante a conformação mecânica, a deformação plástica ocorre principalmente por deslizamentos de determinados planos cristalográficos. Nesse processo, o reticulado cristalino sofre rotação para orientações mais favoráveis, estabelecendo a chamada **textura de deformação**.

Quando um metal ou uma liga deformada a frio é recozida em altas temperaturas, pode ocorrer a recristalização, que pode produzir uma orientação cristalográfica diferente daquela desenvolvida durante a deformação. A alteração da textura de deformação durante a recristalização é consistente com a ideia de que esse fenômeno resulta de um conjunto de alterações na microestrutura do material, envolvendo a nucleação e crescimento de novos grãos. Esses novos grãos podem apresentar uma orientação diferente daquela dos grãos da estrutura deformada. A orientação cristalográfica resultante do processo de recristalização é chamada **textura de recristalização**.

Em temperaturas mais altas pode ocorrer a recristalização secundária, em que alguns poucos grãos crescem consumindo os grãos vizinhos menores. A textura resultante é geralmente diferente das texturas de deformação e recristalização.

REFERÊNCIAS

9.1- J Humphreys, G. S. Rohrer and A. Rollett, Recrystallization and Related Annealing Phenomena. 3rd edition, Elsevier, 2017.

9.2- D. R. Askeland, P. P. Fulay and W. J. Wright, The Science and Engineering of Materials. 6th Edition, Cengage Learning, 2010.

9.3- G. Zlateva and Z. Martinova, Microstructure of Metals and Alloys: An Atlas of Transmission Electron Microscopy Images. Taylor & Francis Group, 2008.

9.4- Y. Huang, Frictional angular rolling extrusion of interstitial-free steel sheets. Journal of Materials Research and Technology, 4(2015)93–99.

9.5- J. W. Martin et al., Stability of microstructure in metallic systems. Cambridge University

Press, 2nd edition, 1976, p.7-10.
9.6- P. A. Rios et al., Nucleation and Growth During Recrystallization. Materials Research, v.8, n.3(2005)225-238.
9.7- M. F. Campos et al., Effect of the Hot Band Grain Size and Intermediate Annealing on the Deformation and Recrystallization Textures in Low Silicon Electrical Steels. ISIJ International, v.44, n.3(2004)591–597.
9.8- A. K. Sinha, Physical Metallurgy Handbook. McGraw-Hill, 2003.
9.9- Elements of Metallurgy and Engineering Alloys, Editor: F. C. Campbell. ASM International, 2008.
9.10- R. Abbaschian, L. Abbaschian and R. E. Reed-Hill, Physical Metallurgy Principles. 4th Edition, Cengage Learning, 2009.
9.11- R. E. Sanders Jr., S. F. Baumann and H. C. Stumpf, Wrought Non-Heat-Treatable Aluminum Alloys. In: Aluminum Alloys – Contemporary Research and Applications, edited by A. K. Vasudevan and R. D. Doherty, v. 31, 1989.
9.12- B. Hutchinson, S. Jonsson and L. Ryde, On the Kinetics of Recrystallisation in Cold Worked Metals. Scripta Metallurgica, 23(1989)671-676.
9.13- D. Muljono et al., Influence of heating rate on anisothermal recrystallization in low and ultra-low carbon steels. Materials Science and Engineering, A303(2001)90–99.
9.14- W. F. Hosford, Physical Metallurgy. 2nd edition, Taylor & Francis Group, 2010.

EXERCÍCIOS

9.1) Explique como se formam as lacunas e intersticiais durante a deformação plástica. Referência: Mechanical Behavior of Materials – M. A. Meyers and K. K. Chawla.

9.2) a) Cite as diferenças entre recuperação e recristalização.
b) Qual é a força motriz para a recristalização?
c) Qual é a força motriz para o crescimento de grão?
d) Qual a dificuldade de se empregar deformação plástica para se obter um aumento de resistência mecânica para metais, como o Pb, Zn e Sn?

9.3) A cinética de recristalização de um aço de baixo carbono deformado por laminação a frio, com 40% de redução na espessura, foi estudada em duas temperaturas e o tempo necessário para a recristalização se completar foi determinado: 600ºC/4h e 30min; 700ºC/1h. Determine:

a) o tempo necessário para a recristalização se completar a 650ºC;
b) a temperatura em que a recristalização leva 16h para se completar.

9.4) Quais as principais diferenças entre a migração de contornos de alto ângulo durante a recristalização e durante o crescimento de grão?

9.5) Um fio de Cu foi trefilado a frio e recozido por 1h a 150ºC. As observações por microscopia óptica e eletrônica não revelaram mudanças microestruturais causadas pelo recozimento. Por outro lado, foi detectada uma queda substancial na resistividade elétrica após o recozimento. Explique.

9.6) Quais as principais forças motrizes e forças retardadoras que atuam durante o crescimento de grão?

9.7) Os dados correspondentes à recristalização completa do Cu puro, submetido a uma redução de espessura de 98% em uma laminação à temperatura ambiente, estão listados abaixo:

Temperatura (K)	316	361	375	385	392	408
Tempo de recristalização (s)	$2{,}3\times10^{6}$	33×10^{3}	10×10^{3}	7×10^{3}	4×10^{3}	$1{,}5\times10^{3}$

a) Determine a energia de ativação.
b) Qual é a temperatura de recristalização do cobre para t=1h?
c) Qual é o intervalo de tempo para recristalizar completamente o Cu a 380K?
d) Se a redução de espessura fosse de 50%, o valor encontrado no item **c** seria menor ou maior? Justifique sua resposta.

9.8) Como a taxa de aquecimento afeta a cinética de recristalização?

9.9) O tamanho médio do grão para o material bronze (liga de Sn e Cu) foi medido em função do tempo à temperatura de 650ºC, cujos resultados são:

Tempo de 30min → tamanho de grão 0,039mm
Tempo de 90min → tamanho de grão 0,066mm

a) Supondo que o expoente de crescimento de grão é n=2, qual é o tamanho de grão inicial?
b) Qual é o tamanho de grão após um intervalo de tempo de 150mim?

9.10) Quais fatores determinam a ocorrência de crescimento de grão anormal?

9.11) Considere um material contendo 1% em volume de precipitados esféricos com diâmetro de 1μm. Se a distribuição dos precipitados é aleatória, estime o tamanho de grão limite. Considere α=1.

9.12) É possível obter-se um monocristal a partir de um policristal por meio de crescimento de grão?

9.13) Na Fig.9.29 são mostrados os dados para o crescimento de grão do latão α (Cu+Zn). O tamanho de grão inicial é de 20μm e a energia de contorno de grão do material é 0,5J/m^2. Pretende-se medir o calor liberado no crescimento de grão com um calorímetro cuja precisão permite registrar fluxos térmicos de 0,01J/h, usando-se uma amostra de latão de 1cm^3. Calcule o valor máximo do tamanho de grão para o qual é possível medir a taxa de liberação de calor, utilizando-se o calorímetro, devido ao crescimento de grão do latão α a 700ºC. Suponha que a razão entre a área da superfície do grão e seu volume seja dado por: $A_{cg}/V_g=2/D$, onde D é o tamanho de grão médio.

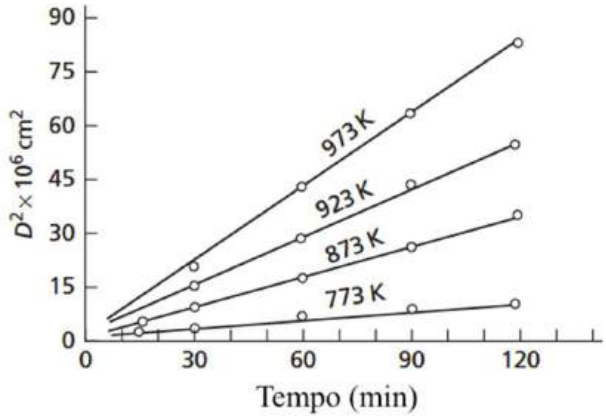


Fig.9.29- Crescimento isotérmico para o latão α (10Zn-90Cu; % em peso), em que o quadrado do diâmetro do grão, D^2, varia linearmente com o tempo. Adaptada da Ref. 9.10.

9.14) Na Fig.9.30 são mostrados os dados sobre a cinética de recristalização da liga Fe-3,25%W de Si após a deformação a frio de 60%.

a) Faça uma gráfico apropriado para determinar se estes dados podem ser representados por uma equação de Arrhenius.

b) Se a resposta do item (a) for sim, determine a energia de ativação.

c) Compare o valor do item (b) com a energia de ativação para a autodifusão do Fe

(240kJ/mol).

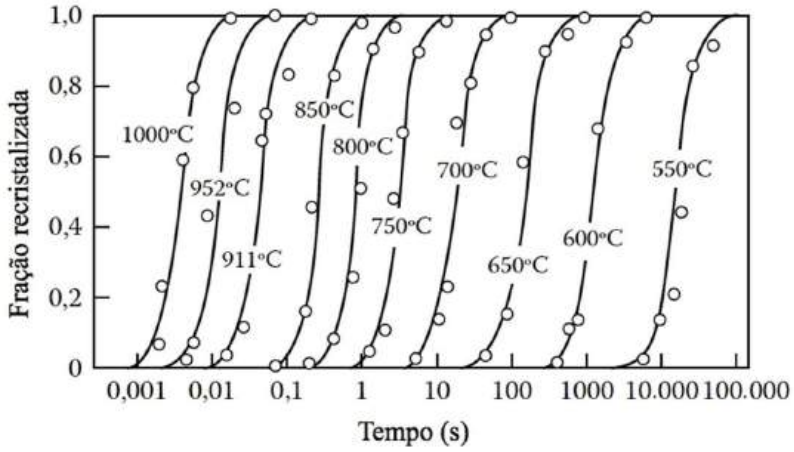


Fig.9.30- Cinética de recristalização da liga Fe-3,25%W de Si. Adaptada da Ref. 9.14.

9.15) Determinou-se experimentalmente as expressões para as taxas de nucleação e de crescimento na faixa de 740 a 800ºC:

$I=3{,}72\times10^{13}\exp(-288000/RT)$; $v_c=1{,}7\times10^{11}\exp(-305000/RT)$; $R=8{,}314$J/molK

Suponha duas amostras deformadas a frio de um mesmo material. Uma foi recristalizada a 740ºC e a outra foi recristalizada a 800ºC.

a) Qual das amostras terá menor tamanho de grão recristalizado?

b) O tamanho de grão recristalizado é afetado significativamente pela temperatura de recristalização?

c) Estime a diferença relativa em % entre os tamanhos dos grãos obtidos após o recozimento em cada uma das temperaturas (740 e 800ºC).

9.16) Duas amostras do mesmo aço, A e B, foram deformadas a frio de 20% e 80%, respectivamente. Qual das amostras provavelmente terá a mais baixa temperatura de recristalização? Explique.

9.17) No estudo da cinética de recristalização de um aço inoxidável várias amostras deformadas a frio foram recozidas a 700ºC e obteve-se os seguintes valores de dureza Vickers em função do tempo de recozimento:

t(s)	0	20	100	300	900	1800	3600	7200	14400
dureza	295	285	274	249	198	184	170	163	163

Faça o gráfico da fração recristalizada em função do tempo de recozimento e determine o valor do expoente de Avrami.

Capítulo 10. Transformações Martensíticas

10.1 INTRODUÇÃO

Existem dois modos, relativamente distintos, envolvendo transformações de fases no estado sólido. No primeiro modo, o arranjo atômico no cristal pode ser alterado pela ruptura de ligações químicas e com a ajuda da difusão. Esse é o modelo de **transformação reconstrutiva** ou **difusional**, em que a energia de deformação é minimizada e os átomos são capazes de particionar entre as fases em um processo que minimiza a energia livre de Gibbs. Envolve a maioria das transformações de fases no estado sólido, tais como: precipitação, decomposição espinodal, recristalização e outras. Contudo, tal processo requer difusão que deve ser lenta a baixas temperaturas.

O segundo modo de transformação, que não requer difusão, é conhecido como **transformação martensítica ou transformação adifusional**. É um processo que ocorre sem difusão, cujas distâncias de movimento dos átomos são menores do que o parâmetro do retículo e eles mudam de posição de forma coordenada e cooperativa. A mudança de estrutura cristalina é acompanhada por uma mudança de forma, que causa deformações e aprisionamento de solutos.

O termo **martensita** foi primeiro usado por Osmond em 1895, em homenagem ao metalúrgico alemão Adolf Martens, para identificar um constituinte muito duro, com morfologia de placa ou acicular, produzido em muitos aços rapidamente resfriados (temperados) da fase austenítica.

Os termos martensita e transformação martensítica têm sido usados de maneira mais abrangente para designar as transformações de fases no estado sólido que ocorrem em ligas ferrosas, ligas não ferrosas (por ex.: Cu-Al, Cu-Zn e ligas a base de Ti), metais puros (Co, Zr, Fe, Ti), compostos inorgânicos, cerâmicas, minerais, gases solidificados e polímeros. Esses materiais exibem algumas características comuns, destacando-se, principalmente, a transformação adifusional, que ocorre pelo mecanismo de deformação por cisalhamento.

Nos **aços**, a martensita se forma pela deformação do retículo da austenita sem qualquer difusão de átomos. A deformação causa uma mudança de forma da região transformada, consistindo em um grande cisalhamento e uma expansão de volume. Quando a formação da martensita é restringida pela sua vizinhança, ela se forma como finas placas ou ripas para minimizar a energia devido à deformação.

Neste capítulo, serão abordadas a transformação martensítica e a martensita, produto

dessa transformação, buscando entender as mudanças na estrutura cristalina durante a transformação, a partir de modelos fenomenológicos que permitem determinar algumas de suas características morfológicas, cristalográficas e cinéticas.

10.2 CARACTERÍSTICAS DAS TRANSFORMAÇÕES MARTENSÍTICAS

As principais características da transformação martensítica (TM) e da fase produto (martensita) são sumarizadas abaixo:

- ✓ a TM é uma transformação no estado sólido que envolve mudança de estrutura cristalina;
- ✓ a TM é adifusional;
- ✓ na TM não há mudança de composição química;
- ✓ na TM ocorre uma mudança de forma na região transformada, consistindo em um grande cisalhamento e uma expansão em volume;
- ✓ na TM os movimentos atômicos envolvem distâncias menores do que o parâmetro do retículo e os átomos mudam de posição de forma coordenada e cooperativa;
- ✓ existe uma correspondência cristalográfica entre o retículo da martensita e o da fase matriz que lhe deu origem;
- ✓ a martensita possui um plano de hábito, isto é, existe um plano entre a martensita e austenita que permanece invariante, não sofre deformação nem rotação durante a transformação;
- ✓ a TM deixa uma linha invariante que não sofre distorção nem rotação;
- ✓ a martensita é uma fase metaestável (não aparece no diagrama de fases Fe-C, Fig.10.1) e transforma-se em fases de equilíbrio quando a temperatura aumenta;
- ✓ a martensita se forma por nucleação e crescimento, sendo que a velocidade de crescimento é muito alta: uma fração substancial da velocidade do som no material.

A martensita não é restrita aos aços, embora sua importância tecnológica em aços é insuperável. Assim, devido a importância da **martensita nos aços**, este texto dará ênfase a esse sistema. Os princípios gerais aqui apresentados também são válidos para outras ligas, embora possa haver diferenças resultantes das peculiaridades de cada caso. Para obter a martensita (α') é usualmente necessário resfriar (temperar) o aço do campo austenítico (fase γ), a uma taxa de resfriamento suficiente rápida para evitar todas as outras transformações no estado sólido, ou seja, para evitar a formação da ferrita (α) e perlita (constituinte produto da transformação eutetoide: $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$).

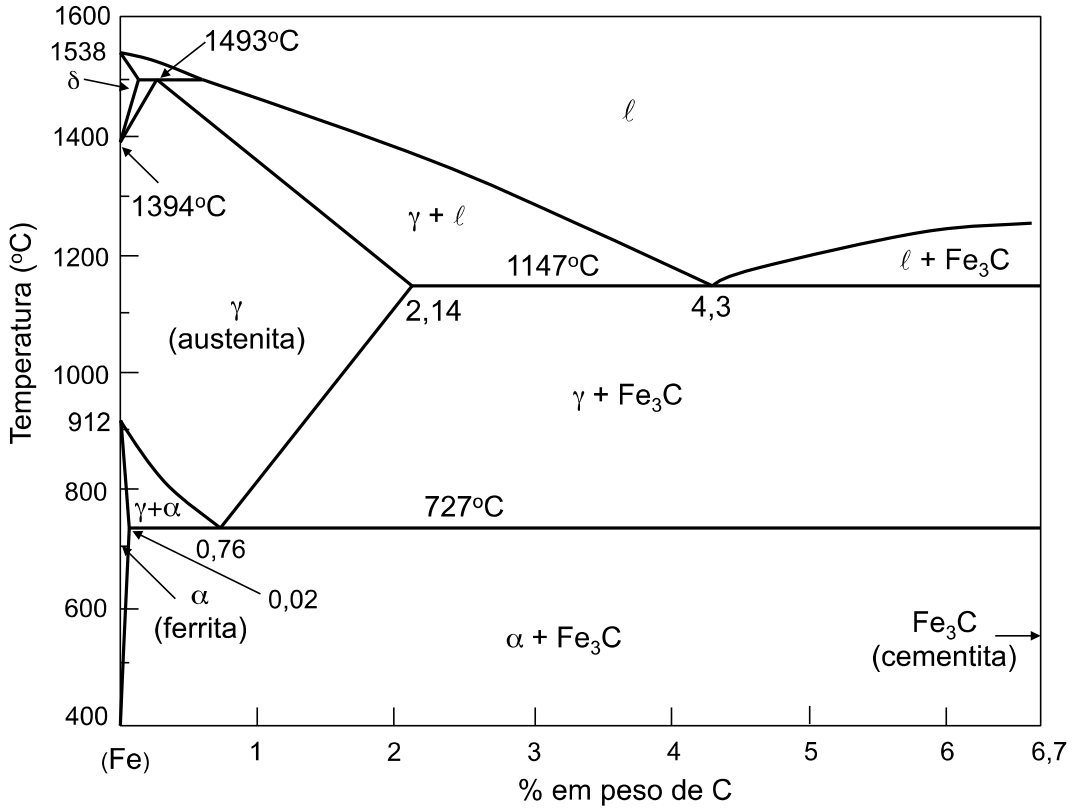


Fig.10.1- Diagrama de fases Fe-Fe_3C. Adaptada da Ref. 10.1.

10.2.1 Transformação adifusional

A martensita começa a se formar no resfriamento a uma temperatura característica (**M_S**; **s** de *start* = início), denominada de temperatura de início de formação da martensita (temperatura mais alta na qual a martensita se forma no resfriamento a partir da fase matriz). A temperatura M_S é uma função da composição química do material, do tamanho de grão e do estado termomecânico da fase matriz. Na Tabela 10.1, estão listadas as temperaturas M_S e as durezas Vickers aproximadas das martensitas que se formam em diferentes materiais.

Tabela 10.1- Temperatura M_S na qual a martensita começa a se formar e a dureza Vickers aproximada da martensita de vários materiais. Adaptada da Ref. 10.2.

Composição	M_S (K)	Dureza Vickers
ZrO_2	1200	1000
Fe-31Ni-0,23C (%W)	83	300
Fe-34Ni-0,22C (%W)	<4	250
Fe-3Mn-2Si-0,4C (%W)	493	600
Cu-15Al (% atômica)	253	200
Ar-40N_2 (% atômica)	30	---

Não existe uma temperatura de fim de formação da martensita, **M_F**, mas por conveniência

essa temperatura é frequentemente definida no ponto onde 95% da transformação martensítica é completada.

A transformação martensítica pode ocorrer a temperaturas muito baixas, onde a mobilidade atômica deve ser inconcebivelmente pequena. A difusão, mesmo de átomos em sítios intersticiais, não é possível dentro da escala de tempo da transformação. Mesmo quando a martensita se forma a temperaturas altas, sua taxa de crescimento pode ser tão alta que a difusão não ocorre. Placas de martensita em ligas ferrosas crescem a velocidades próximas da velocidade do som no material e essas velocidades são geralmente inconsistentes com difusão ocorrendo durante a transformação. Além disso, a composição química da martensita pode ser medida e mostra-se ser idêntica à da fase matriz, o que demonstra convincentemente que as **transformações martensíticas são adifusionais**.

É importante frisar que a formação da martensita nem sempre está associada a uma alta dureza. Isso pode ser verdade para alguns materiais, como aqueles que tem alto teor de carbono, como a liga Fe-3Mn-2Si-0,4C (% em peso) que possui dureza de 600HV. Em outros materiais, como a liga Cu-15Al (% atômica), a martensita tem dureza baixa de 200HV.

10.2.2 Plano de hábito

A transformação martensítica está intimamente relacionada à cristalografia das fases envolvidas e as duas características cristalográficas da martensita são: o plano de hábito e a relação de orientação cristalina entre as fases matriz e produto.

A martensita possui um **plano de hábito**, isto é, existe um plano (uma interface) entre a martensita e austenita que permanece **invariante**, não sofre deformação nem rotação, durante a transformação. Quando a transformação ocorre sem qualquer restrição, o plano de hábito é macroscopicamente plano, como ilustrado na Fig.10.2a. Quando a martensita se forma em uma vizinhança restritiva, ela cresce na forma de placas lenticulares finas ou ripas (minimiza deformações) e o plano de hábito é um pouco menos claro no sentido de que a interface é curvada em escala macroscópica (Fig.10.2b). Contudo, verifica-se que o plano médio da placa estabelecido pela teoria cristalográfica corresponde aproximadamente àquele determinado experimentalmente em condições de transformação não restritivas.

O plano de hábito é o plano ao longo do qual o cisalhamento ocorre durante a transformação. O plano de hábito é normalmente especificado em relação ao plano $\{hk\ell\}$ da fase matriz, que é paralelo ao plano físico da martensita e, em geral, esses planos têm índices de Miller irracionais ($\sqrt{2}$ é um número irracional). Aços de composição química muito

diferentes podem ter martensita com o mesmo plano de hábito e outras idênticas características cristalográficas (Tabela 10.2).

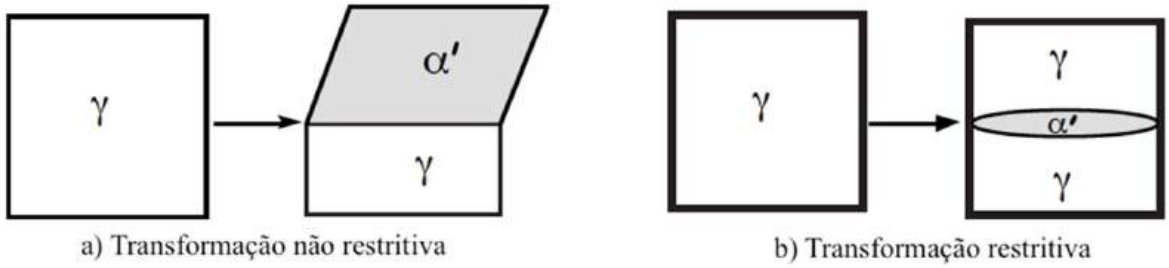


Fig.10.2- Definição do plano de hábito, interface entre a martensita (α') e austenita (γ): a) transformação não restritiva; b) transformação restritiva. Adaptada da Ref. 10.2.

Tabela 10.2- Índices de Miller do plano de hábito da martensita. Exceto para a martensita ε, os índices são aproximações. Adaptada da Ref. 10.2.

Composição (%W)	Índices aproximados dos planos de hábito
Aços baixo carbono, Fe-28Ni	$\{1\ 1\ 1\}_\gamma$
Fe-1,8C	$\{2\ 9\ 5\}_\gamma$
Fe-30Ni-0,3C	$\{3\ 15\ 10\}_\gamma$
Fe-8Cr-1C	$\{2\ 5\ 2\}_\gamma$
Martensita ε no aço inoxidável 18Cr-8Ni	$\{1\ 1\ 1\}_\gamma$

10.2.3 Relação de orientação entre a martensita e austenita

A formação da martensita envolve o movimento coordenado de átomos, ou seja, existe uma correspondência de retículo por meio da qual os pontos do retículo da fase matriz (γ) estão univocamente relacionados aos pontos do retículo da fase produto (martensita, α'). Portanto, todas as transformações martensíticas levam a uma relação de orientação reprodutível entre os retículos das fases matriz e produto.

Nos aços carbono, a estrutura cristalina da martensita obtida por resfriamento da fase austenita (CFC - cúbica de face centrada) tem um retículo tetragonal de corpo centrado (TCC), que corresponde ao retículo da ferrita (CCC - cúbica de corpo centrado) com eixo vertical alongado. A estrutura TCC é muito próxima da CCC, o que justifica tratá-la cristalograficamente como CCC; em aços com baixo teor de carbono a estrutura da martensita é realmente CCC.

Nos aços a relação de orientação é tal que os planos e as direções compactas da austenita, $\{111\}$ e $\langle 10\,\bar{1}\rangle$, são aproximadamente paralelos aos planos mais densos e direções compactas da martensita, $\{011\}$ e $\langle 11\,\bar{1}\rangle$.

A relação de orientação de Kurdjumov-Sachs supõe que a martensita (α') é gerada do retículo matriz CFC por um cisalhamento nos planos $\{1\,1\,1\}_\gamma$ ao longo das direções $\langle 1\,0\,\bar{1}\rangle_\gamma$:

$$\{1\,1\,1\}_\gamma \parallel \{0\,1\,1\}_{\alpha'} \quad \text{e} \quad \langle 1\,0\,\bar{1}\rangle_\gamma \parallel \langle 1\,1\,\bar{1}\rangle_{\alpha'} \tag{10.1}$$

Nishiyama-Wasserman propuseram um modelo muito similar ao proposto por Kurdjumov-Sachs (KS). A relação de orientação tem os mesmos planos paralelos como o modelo de KS, enquanto a relação direcional é desviada de aproximadamente 5,3º da relação KS:

$$\{1\,1\,1\}_\gamma \parallel \{0\,1\,1\}_{\alpha'} \quad \text{e} \quad \langle 1\,0\,\bar{1}\rangle_\gamma \approx 5{,}3^\circ \text{ de } \langle 1\,1\,\bar{1}\rangle_{\alpha'} \tag{10.2}$$

A relação de orientação de Greninger-Troiano tem um desvio da relação KS:

$$\{1\,1\,1\}_\gamma \approx 0{,}2^\circ \text{ de } \{0\,1\,1\}_{\alpha'} \quad \text{e} \quad \langle 1\,0\,\bar{1}\rangle_\gamma \approx 2{,}7^\circ \text{ de } \langle 1\,1\,\bar{1}\rangle_{\alpha'} \tag{10.3}$$

Estas relações de orientações são aproximadas, pois as verdadeiras relações são irracionais, o que significa que os índices de Miller dos planos e direções paralelas não podem ser expressos usando números racionais.

10.2.4 Estrutura da interface

A martensita pode se formar a temperaturas muito baixas, inclusive as criogênicas, o que significa que nenhuma das etapas envolvidas em sua formação pode depender da ativação térmica. A interface (ou plano de hábito) entre a martensita e a fase matriz deve ter uma estrutura que é consistente com a ausência de difusão e com a alta taxa de crescimento. Essa interface deve ser **glíssil**, ou seja, ela deve ser capaz de migrar a baixas temperaturas quando a martensita cresce sem auxílio da ativação térmica. A interface glíssil pode ser completamente coerente (Fig.3.35) ou semicoerente (Fig.3.37), dependendo da cristalografia do material que sofre a transformação.

No caso dos materiais ferrosos, como os retículos cristalinos da austenita (γ) e da martensita (α') são diferentes, a acomodação dos retículos ao longo da interface é muito difícil, o que leva a interface α'/γ ser do tipo semicoerente, isto é, o desajuste crescente entre os dois retículos é absorvido periodicamente por uma discordância, a fim de minimizar as deformações elásticas associadas com a interface.

Existe uma condição adicional para a interface semicoerente ser glíssil: a interface deve conter apenas um conjunto de discordâncias paralelas, o que assegura que a interface pode se mover como uma unidade integral, e as linhas de discordâncias na interface devem estar

alinhadas ao longo de uma **linha invariante** conectando os cristais da matriz e da martensita, ao longo da qual não ocorre distorção nem rotação durante a transformação quando a interface se move (Fig.10.3). Caso contrário, se existe alguma distorção ao longo da linha de discordância, outras discordâncias são necessárias para acomodar o desajuste, sendo necessário dispor de mais do que um conjunto de discordâncias não paralelas na interface. Essas discordâncias não paralelas podem se interceptar e formar degraus, tornando a interface não glíssil.

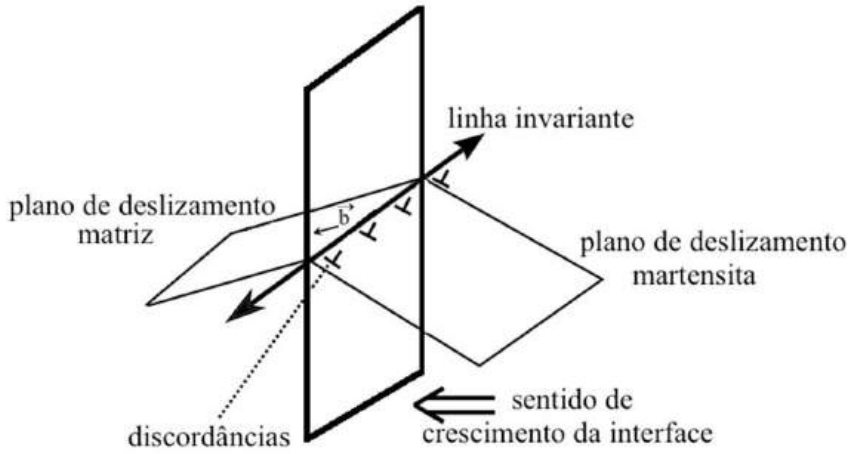


Fig.10.3- Natureza da interface glíssil. Os planos de deslizamentos dos retículos da fase matriz e da martensita devem ser contínuos através da interface.

A transformação martensítica é possível se a deformação que muda a matriz no produto deixa uma linha invariante (sem rotação e sem distorção). Uma deformação que deixa uma linha invariante é chamada **deformação de linha invariante**. O crescimento de cristais de martensita ocorre pela migração de interfaces glísseis.

Por outro lado, o movimento de interfaces não glísseis tem a seguinte característica: o movimento da interface é acompanhado por saltos atômicos aleatórios de uma fase para outra, ou seja, por difusão, o que requer ativação térmica.

10.2.5 Deformação de forma

Durante a transformação martensítica, o arranjo dos átomos no retículo da fase matriz é deformado, assumindo a configuração característica da martensita. Como consequência, ocorre uma mudança na forma macroscópica da fase matriz durante a transformação. As discordâncias responsáveis pela deformação estão na interface α'/γ, com vetores de Burgers que, além da deformação, também causam a mudança da estrutura cristalina.

A deformação de forma e seu significado são ilustrados na Fig.10.4, onde compara-se

transformações difusionais (reconstrutivas) e adifusionais. Por simplicidade, o diagrama refere-se a um caso em que a deformação de transformação é uma deformação de plano invariante e existe uma interface completamente coerente entre os retículos da matriz e do produto, independente do mecanismo de transformação.

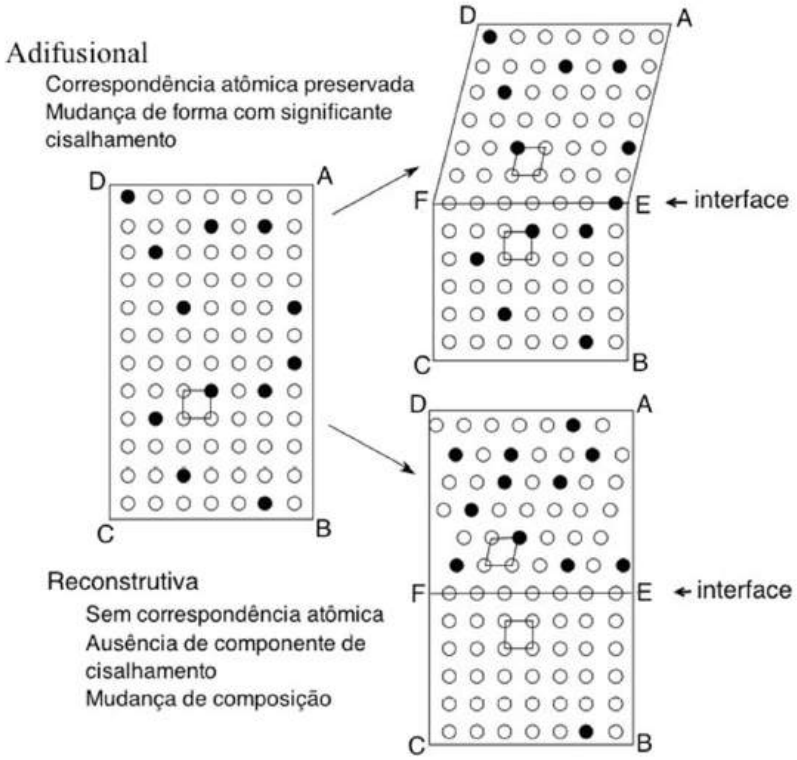


Fig.10.4- Ilustração esquemática dos mecanismos de transformações reconstrutiva e de cisalhamento. Adaptada da Ref. 10.3.

No caso da **transformação difusional ou reconstrutiva** ilustrada na Fig.10.4, é evidente que o produto da transformação pode ter uma composição diferente da fase matriz. Além disso, não há correspondência atômica, ou seja, o arranjo de átomos no retículo do produto é diferente daquele no retículo da matriz. Como a transformação envolve a reconstrução do retículo da matriz, os átomos são capazes de difundir e não há deformação de forma (a linha **AB** mantém-se reta através da interface e não é afetada pela transformação.

Considerando a **transformação adifusional**, nota-se que a forma macroscópica do cristal muda, uma vez que o padrão de arranjo atômico mudou na transformação adifusional (Fig.10.4). A deformação de forma tem as características de uma **deformação de plano invariante**. A superfície plana inicialmente normal a **DA** torna-se inclinada devido ao cisalhamento simples. A linha reta **AB** é dobrada em dois segmentos retos conectados, **AE** e **EB**. Assim, um observador olhando um risco, que está inicialmente ao longo de **AB** e na superfície **ABCD**, notaria que na formação da martensita o risco torna-se homogeneamente

defletido em torno do ponto **E**, onde ele intercepta o traço do plano da interface. Além disso, os segmentos **AE** e **EB** permanecem conectados ao ponto **E**. Isto prova que a deformação de forma tem, em uma escala macroscópica, as características de uma deformação de plano invariante e que a interface (plano de hábito) entre os retículos da matriz e do produto não contém quaisquer distorções, isto é, a interface mantém-se plana e invariante durante a deformação. A observação da deflexão de riscos na interface (os riscos só mudam de direção na interface) indica que houve uma deformação homogênea e a continuidade dos riscos na interface significa que o plano de hábito não sofreu distorções.

Na Fig.10.5 são mostradas diferentes deformações de plano invariante, sendo a **martensita o caso mais geral, com uma deformação combinada de cisalhamento (s) e dilatação (δ)** na direção normal ao plano de hábito.

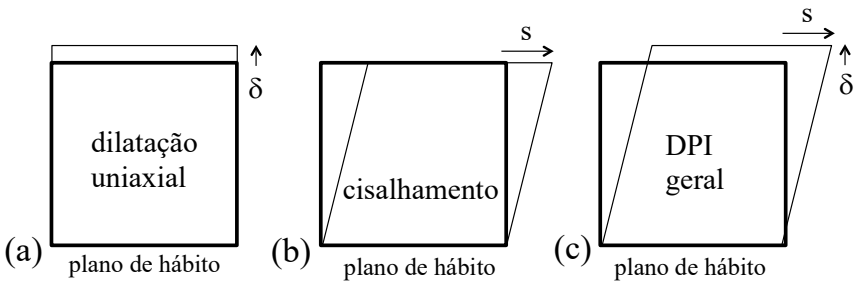


Fig.10.5- Deformação de plano invariante (DPI): a) dilatação uniaxial; b) cisalhamento simples; c) efeito combinado da dilatação uniaxial e cisalhamento. Adaptada da Ref. 10.3.

A deformação de forma faz com que a superfície horizontal da placa de martensita que se forma fique inclinada em relação a superfície original, de acordo com a direção do cisalhamento, o que resulta em uma ligeira deformação nas adjacências do plano que separa a fase martensítica da austenítica (plano de hábito, ao longo do qual ocorre o cisalhamento). No entanto, o plano de hábito não sofre rotação nem distorção durante a transformação e a deformação associada é uma deformação de plano invariante (Fig.10.6). A mudança de forma observada resulta em um **relevo da superfície** sobre uma superfície plana da fase matriz, indicando que a transformação ocorre por um cisalhamento paralelo ao plano de hábito. A observação do relevo da superfície é um dos principais critérios experimentais da transformação martensítica.

A evidência de que a transformação envolve grandes cisalhamentos pode facilmente ser obtida em uma superfície polida antes da transformação. Após a martensita se formar, observa-se um relevo da superfície. Quaisquer riscos presentes antes da transformação são deslocados e mudam de direção somente na interface (risco SS' na Fig.10.6).

Na Fig.10.7 é mostrada a imagem obtida por microscopia de força atômica em uma

amostra de aço, evidenciando o relevo da superfície causado pela transformação martensítica e o deslocamento por cisalhamento de riscos. Os riscos são contínuos através do plano de hábito, mostrando que não existe expansão nesse plano. As regiões vizinhanças da martensita é austenita não transformada.

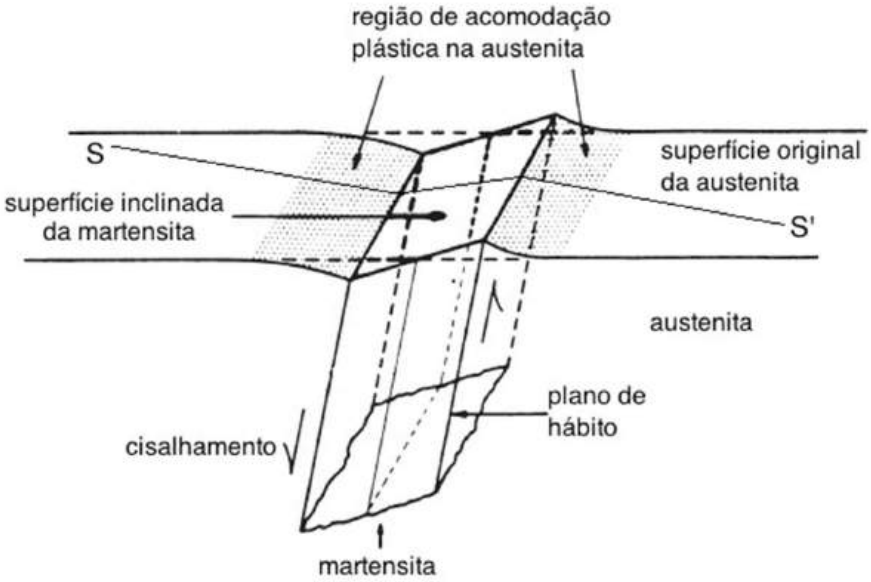


Fig.10.6- Deformação de forma esquemática produzida durante a formação da martensita. Adaptada da Ref. 10.4.

Experimentos revelam que na formação da martensita a deformação por cisalhamento é $s \approx 0{,}26$ e a deformação por dilatação normal ao plano de hábito é tipicamente $\delta \approx 0{,}03$.

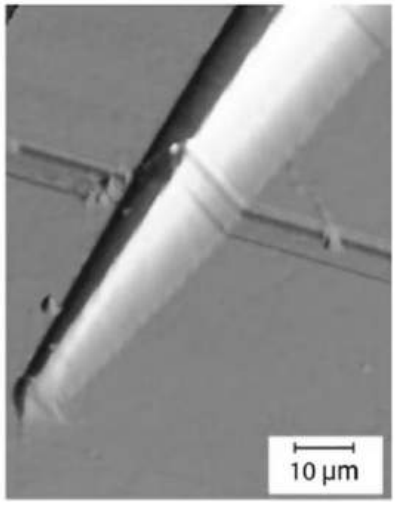


Fig.10.7- Imagem obtida por microscopia de força atômica evidenciando o relevo da superfície em uma amostra de aço. Ref. 10.2.

A formação da martensita em uma vizinhança restritiva deve causar uma distorção do retículo da matriz na sua vizinhança (devido a deformação de forma). A energia de

deformação (E) por unidade de volume da martensita, devido a essa distorção, é:

$$E \approx \frac{c}{r}\mu\left(s^2 + \delta^2\right) \tag{10.4}$$

onde μ é o módulo de cisalhamento da fase matriz, **c/r** é a razão entre a espessura e o comprimento da placa de martensita, **s** é a componente de cisalhamento e δ é a componente de dilatação da deformação. Para minimizar a energia de deformação, a martensita deve sempre ter uma **morfologia de placa fina**, como ilustrado na Fig.10.8.

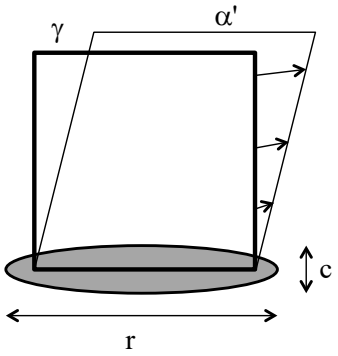


Fig.10.8- Ilustração: a placa fina resulta em menor energia de deformação. Os deslocamentos, indicados pelas flechas, tornam-se maiores com a distância ao plano de hábito.

Pode-se concluir:

- ✓ em escala macroscópica o plano de hábito é um plano invariante, ou seja, é um plano sem distorção e sem rotação;
- ✓ a transformação martensítica somente é possível se a deformação que muda a matriz para o produto deixa uma linha sem distorção e sem rotação, isto é, uma linha invariante, o que significa que é uma deformação de linha invariante;
- ✓ o plano de hábito da martensita é em geral irracional.

10.2.6 Tipos de transformações martensíticas

Em termos gerais, verifica-se quatro tipos de comportamentos associados à transformação martensítica, que dependem da composição química do material: transformação atérmica, transformação isotérmica, transformação explosiva e transformação induzida por deformação. Apesar da existência de algumas características comuns entre esses modos de ocorrência da transformação martensítica, não existe uma teoria cinética que os unifique.

a) Transformação atérmica

A **transformação martensítica em aços** normalmente é uma transformação atérmica, ou

seja, a quantidade de martensita formada (fração volumétrica) depende do sub-resfriamento abaixo da temperatura M_S (temperatura de início de formação da martensita: é a mais alta temperatura na qual a martensita pode se formar). A extensão da transformação não parece depender do tempo, como expressado pela equação de Koistinen e Marburger que descreve o progresso da transformação abaixo de M_S:

$$f_{\alpha'} = 1 - \exp\left[-0{,}011\left(M_S - T\right)\right] \tag{10.5}$$

onde $f_{\alpha'}$ é a fração volumétrica de martensita e T é a temperatura abaixo de M_S na qual a amostra é resfriada. Para que a formação da martensita continue é necessário aumentar o sub-resfriamento abaixo de M_S, ou seja, a transformação atérmica é caracterizada por um aumento da fração martensítica de forma gradual com o aumento do sub-resfriamento (Fig.10.9).

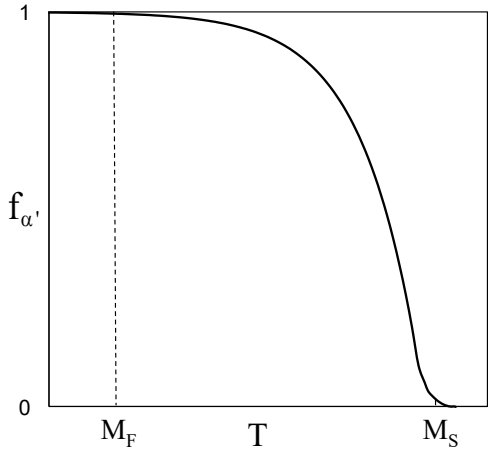


Fig.10.9- Fração da martensita formada em função da temperatura na transformação atérmica.

Na Fig.10.10 é ilustrada como a martensita formada aparece em micrografias quando aumenta-se o sub-resfriamento abaixo de M_S. A fração volumétrica da martensita aumenta quando a temperatura diminui, pela transformação sistemática da austenita restante entre as placas de martensita que já se formaram. A martensita cresce rapidamente a uma determinada temperatura, mas, uma vez atingido seu tamanho final, não continua a crescer mesmo com a redução da temperatura. A transformação continua somente enquanto a temperatura diminui e ela cessa quando a temperatura atinge o valor M_F, temperatura de fim de formação da martensita.

b) Transformação isotérmica

Embora muitos transformações martensíticas seja atérmica, algumas ligas mostram características isotérmicas, como as ligas ferrosas: Fe-Ni-Mn, Fe-Ni-Cr e Fe-Ni. O número de

núcleos de martensita formado depende da temperatura e do tempo, e aumenta com o tempo a uma dada temperatura. A transformação isotérmica ocorre numa temperatura específica e o número de núcleos de martensita aumenta com o tempo. De forma diferente, na transformação atérmica a taxa de nucleação é uma função da temperatura e não do tempo.

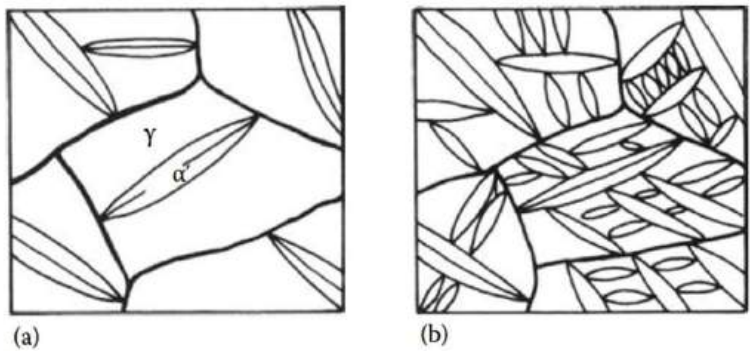


Fig.10.10- Micrografias ilustrativas mostrando ao aumento da quantidade de martensita formada: a) temperatura $T_1<M_S$; b) temperatura $T_2<T_1$. Ref. 10.5.

A taxa de transformação martensítica isotérmica pode ser descrita usando a teoria da cinética global de transformação, equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK). Na Fig.10.11 são mostradas as curvas de transformação TTT (curvas em C: transformação-temperatura-tempo) para uma liga Fe-23,2Ni-3,62Mn (% em peso) a diferentes temperaturas. A taxa máxima de transformação ocorre nas vizinhanças de -140ºC.

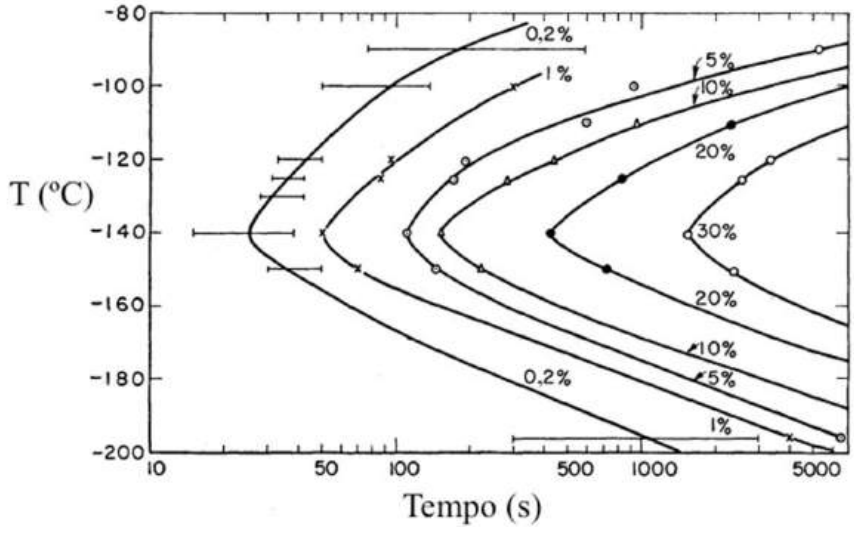


Fig.10.11- Curvas TTT mostrando o progresso da transformação martensítica em amostras de Fe-23,2Ni-3,62Mn (% em peso) não contendo martensita inicial. Adaptada da Ref. 10.6.

Na Fig.10.12 são mostradas as curvas de transformação, fração volumétrica de martensita formada em função do tempo, para a liga Fe-29,6Ni (% em peso) a diferentes temperaturas. Nas temperaturas em torno de -8 ou -9ºC, a transformação é observável após um longo

período. Quando a temperatura é reduzida, a cinética é acelerada, mas continua definitivamente isotérmica até a temperatura próxima a -20ºC. Abaixo de -20ºC a transformação é descrita como uma transformação inicialmente muito rápida, seguida por uma transformação isotérmica lenta.

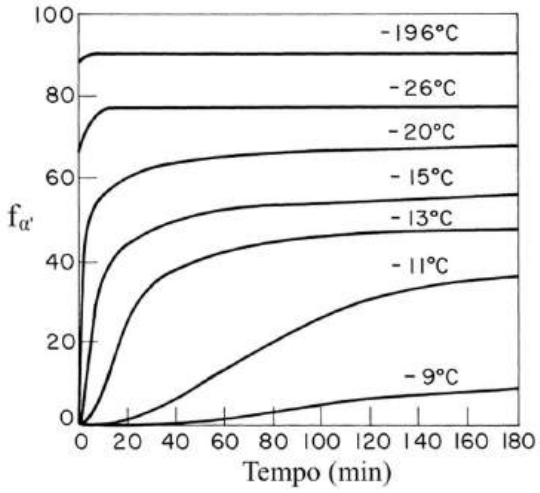


Fig.10.12- Cinética de transformação martensítica para a liga Fe-29,6Ni (% em peso) a diferentes temperaturas. $f_{\alpha'}$ - fração volumétrica de martensita. Adaptada da Ref. 10.7.

c) Transformação explosiva

Como descrito no item anterior, a transformação isotérmica é característica de ligas ferrosas com alta concentração de níquel, ocorre geralmente em temperaturas subzero e pode ser precedida por uma transformação de parte da austenita em martensita de **forma atérmica e por explosão**. O modo de transformação por explosão ocorre quando uma grande quantidade de martensita é formada num intervalo de tempo muito pequeno, da ordem de milissegundos. Na Fig.10.12, observa-se que abaixo da temperatura de -20ºC a transformação martensítica é inicialmente muito rápida, ou seja, a transformação ocorre por explosão e é seguida por uma lenta transformação isotérmica.

A fração martensítica transformada por explosão pode variar desde pequenas frações volumétricas até mais de 50% em volume e esse modo de transformação é considerada um caso extremo de **autocatálise**, em que a formação de uma placa inicial estimula muitas outras. A transformação por explosão tem sido observada em ligas Fe-Ni e Fe-Ni-C, com M_S<0ºC e é uma transformação atérmica.

A morfologia zigue-zague de placas lenticulares de martensita tende a se formar por nucleação de autocatálise e rápido crescimento de numerosas placas (Fig.10.13). Cada placa individual de martensita é inteiramente formada com uma velocidade maior que 1000m/s e a transformação avança pela geração de novas placas.

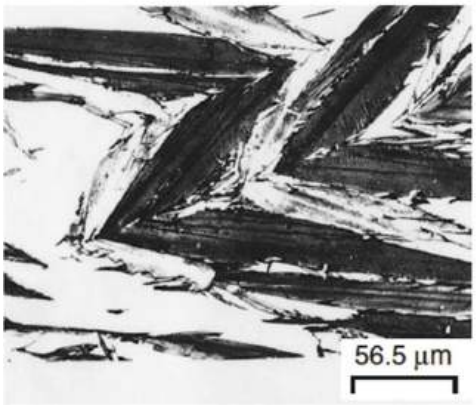


Fig.10.13- Estrutura com o padrão zigue-zague da placa de martensita formada por nucleação autocatalítica em uma liga Fe-25,7Ni-0,48C (% em peso). Ref. 10.8.

Na Fig.10.14 é mostrada as curvas típicas de transformação de ligas Fe-Ni-C, onde pode-se observar o fenômeno da transformação por explosão a baixas temperaturas e o efeito do teor de Ni. A transformação martensítica inicia-se rapidamente, caracterizando-se por um fenômeno de explosão que promove a transformação de uma parcela de austenita temperatura constante.

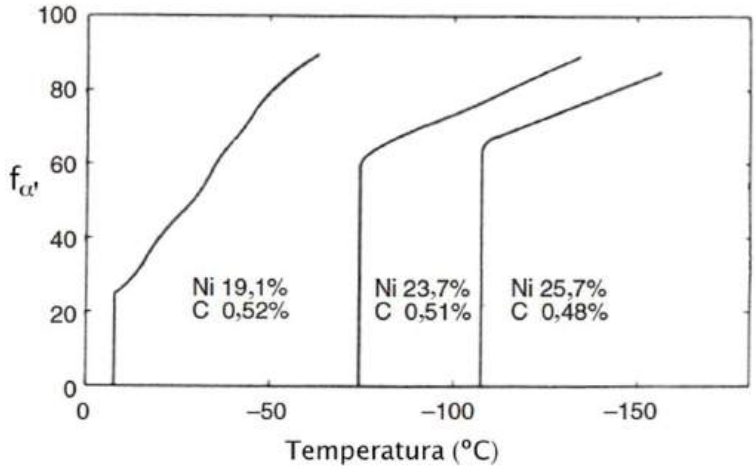


Fig.10.14- Curvas de transformação de ligas Fe-Ni-C (% em peso). Todas a ligas foram austenitizadas a 1000ºC. Adaptada da Ref. 10.8.

d) Transformação induzida por deformação

A martensita pode ser formada tanto pelo resfriamento rápido da austenita, como pela deformação da austenita inicial metaestável. A transformação martensítica induzida por deformação (tensão aplicada externamente) tem sido classificada em dois modos: transformação martensítica assistida por tensão e transformação martensítica induzida por deformação.

Os aços, desenvolvidos para explorar as propriedades obtidas quando a transformação

martensítica ocorre durante a deformação plástica, são conhecidos como aços de plasticidade induzida por transformação ou simplesmente **aços TRIP** (*"transformation-induced plasticity")*. Existe uma variedade muito grande de aços TRIP (aços completamente austeníticos que se transformam em martensita durante a deformação plástica) e de aços **assistidos por efeito TRIP** (aços de baixa liga com microestrutura multiconstituída e com composição típica: Fe-0,12C-1,5Si-1,5Mn em % em peso, em que a austenita é uma fase minoritária que se transforma em martensita durante a deformação). Assim, o efeito TRIP é um fenômeno que ocorre nos aços quando uma determinada quantidade de austenita retida se transforma em martensita durante deformação plástica.

As condições necessárias para cada modo de transformação martensítica, assistida por tensão ou induzida por deformação, podem ser observadas no diagrama da Fig.10.15. A transformação martensítica assistida por tensão é mais efetiva quando a tensão aplicada está abaixo da tensão de escoamento da fase austenita (γ), ponto B, que define a mais alta temperatura, M_S^σ, para que a transformação seja induzida somente por tensões elásticas. Para uma liga exibindo cinética de transformação atérmica, a tensão crítica para a formação da martensita assistida por tensão aumenta linearmente com o aumento da temperatura na faixa entre M_S e M_S^σ, isto é, a transformação atérmica assistida por tensão segue a linha AB.

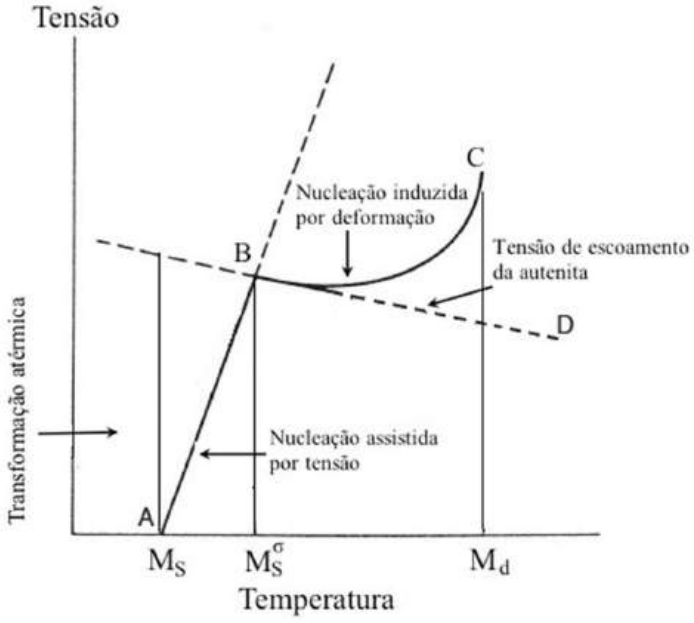


Fig.10.15- Diagrama esquemático mostrando a tensão crítica requerida para transformações martensíticas assistidas por tensão e induzidas por deformação. Adaptada da Ref. 10.4.

A transformação induzida por deformação torna-se o modo dominante em temperaturas mais altas do que M_S^σ. Quando a temperatura é igual a M_S^σ, a tensão crítica se iguala à tensão

de escoamento da austenita (Fig.10.15). Para temperaturas maiores que M_S^{σ}, a austenita começa a se deformar plasticamente e ocorre a transformação martensítica induzida por deformação. Assim, a transformação martensítica induzida por deformação segue a curva BC. O ponto C representa o limite de tensão aplicada imposto pela fratura, que corresponde à máxima temperatura, M_d, na qual a martensita pode ser mecanicamente induzida. Acima de M_d, é praticamente impossível nuclear martensita induzida por deformação plástica.

10.3 ESTRUTURA CRISTALINA DA MARTENSITA

10.3.1 Ligas ferrosas

Basicamente existem 3 diferentes estruturas cristalinas de martensita ferrosa: - martensita α', CCC (cúbica de corpo centrado) ou TCC (tetragonal de corpo centrado), formada em ligas Fe-C e Fe-Ni; - martensita ε (HC – hexagonal compactada) que se forma nas ligas Fe-Cr-Ni e Fe-alto Mn; - martensita TFC (tetragonal de face centrada) observada somente nas ligas Fe-Pt e Fe-Pd.

A **martensita α'** é a mais popular e consiste em uma solução sólida supersaturada de carbono no ferro com estrutura cristalina TCC. Isso ocorre porque, durante a formação da martensita, a solubilidade do carbono na estrutura CCC é muito excedida. Como consequência, a martensita assume uma estrutura TCC, na qual o parâmetro **c** da célula unitária é maior que os outros dois parâmetros, **a**. Desde que os átomos de carbono estão presentes nos sítios octaédricos no retículo da austenita (fase γ), eles se encontram no eixo vertical **c** da estrutura tetragonal do retículo da martensita (Fig.10.16a). O efeito do teor de carbono sobre os parâmetros dos retículos da austenita e da martensita é mostrado na Fig.10.16b.

O aumento do teor de carbono acarreta um aumento do parâmetro **c** e uma pequena diminuição do parâmetro **a** da martensita, para teores de carbono acima de 0,25% em peso. A razão **c/a** do retículo da martensita aumenta com o teor de carbono e seu valor pode ser estimado pela equação:

$$\frac{c}{a} = 1 + 0{,}045 \text{x} (\%W_C) \qquad (10.6)$$

onde $\%W_C$ é a % em peso de carbono. O aumento no teor de carbono na martensita implica que mais sítios intersticiais são preenchidos e a tetragonalidade aumenta. Em aços de baixo teor de carbono, a estrutura TCC é muito próxima da CCC, o que justifica tratá-la cristalograficamente como CCC.

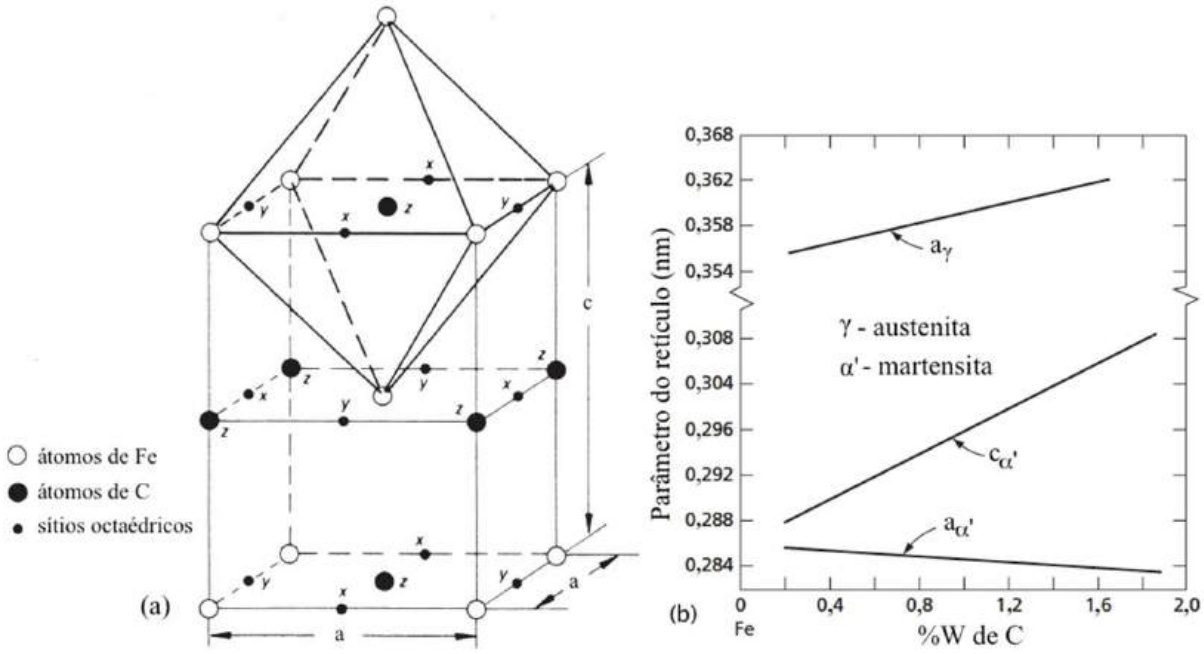


Fig.10.16- a) Estrutura TCC da martensita em ligas Fe-C mostrando os sítios z completamente ocupados pelos átomos de C. Adaptada da Ref. 10.9. b) Efeito do teor de C nos parâmetros do reticulado da austenita e martensita. Adaptada da Ref. 10.10.

10.3.2 Ligas não ferrosas

As transformações martensíticas também ocorrem em várias ligas não ferrosas. Nas ligas com base Co, a estrutura cristalina da martensita é HC (hexagonal compacta) e ocorre a transformação CFC→HC. A martensita nas ligas com base Ti é HC ou ortorrômbica, dependendo da composição química. Ambas as morfologias de ripas e placas são encontradas nas ligas com base Ti e com base Zr. Transformações martensíticas também têm sido observadas nas ligas Cu-Zn, Ag-Cd, Cu-Al, Cu-Zn-Al e Cu-Al-Ni.

A transformação martensítica no sistema In-Tl tem características similares com as martensitas ferrosas, na medida que a transformação é do retículo CFC para tetragonal (tetragonal de face centrada).

10.3.3 Cerâmicas

Materiais cerâmicos também sofrem transformações martensíticas, mas elas geralmente não são tão rápidas quanto nos metais.

A zircônia apresenta polimorfismo e as três fases à pressão de 1atm são: monoclínica, tetragonal e cúbica. Em baixas temperaturas, a fase é monoclínica, que é estável até 1170ºC e nessa temperatura ela muda para a fase tetragonal, que é estável até 2370ºC. Acima de 2370ºC a fase cúbica torna-se estável até a temperatura de fusão de 2680ºC. A transformação

tetragonal→monoclínica que ocorre a 1170ºC no resfriamento é do tipo martensítico e ocorre pelo processo de cisalhamento, que é similar à formação da martensita nos aços. Essa transformação é rápida e está associada a um aumento de volume de 3 a 5%, que somente pode ser acomodado pela formação de trincas, o que inviabiliza a utilização da zircônia pura.

A estrutura da sílica (SiO_2) à temperatura ambiente é baixo-quartzo. A 573ºC ocorre a transformação martensítica de alto-quartzo em baixo quartzo. O alto-quartzo transforma-se na estrutura alta-tridimita a 867ºC, que se mantém estável até 1470ºC, quando ela se transforma em alta-cristobalita, ambas são transformações reconstrutivas. As estruturas alta-tridimita e alta-cristobalita têm transformações martensíticas no resfriamento de altas temperaturas: a alta-cristobalita se transforma em baixa-cristobalita entre 200 e 270ºC, e a alta-tridimita se transforma em baixa-tridimita a 105ºC (Fig.10.17).

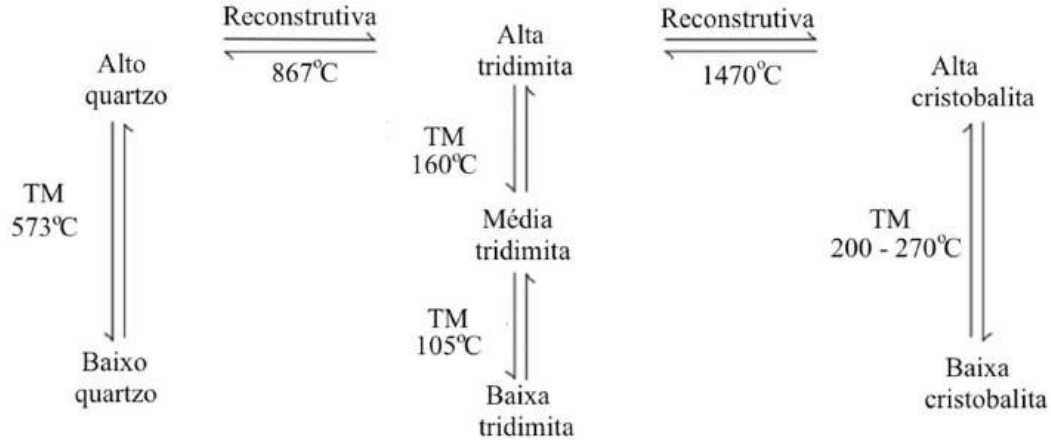


Fig.10.17- Formas polimórficas da sílica (SiO_2) e as possíveis transformações martensíticas (TM). Adaptada da Ref. 10.11.

10.4 DEFORMAÇÃO DE BAIN

A transformação martensítica é adifusional e a mudança na estrutura cristalina é encontrada por uma deformação homogênea da austenita. O primeiro modelo explicando a deformação necessária para transformar o retículo CFC da austenita no retículo CCC ou TCC da martensita foi proposto por Bain e é conhecido como **deformação de Bain** (Fig.10.18). Nesse modelo, a deformação homogênea ocorre com um mínimo de movimentação atômica.

O mecanismo proposto por Bain consiste em uma contração da célula unitária de aproximadamente 17% ao longo da direção $[001]_\gamma$ (direção **c** da célula da martensita) e uma expansão de cerca de 12% nas direções $[1\bar{1}0]_\gamma$ e $[110]_\gamma$. A deformação de Bain mantém a correspondência atômica; a cada átomo da austenita pode-se associar um átomo da martensita.

Na Fig.10.18a tem-se um par de células unitárias da estrutura CFC da austenita (γ), com

átomos de C em sítios intersticiais octaédricos indicados pelos círculos pretos. Pode-se identificar a célula unitária TCC na austenita delineada em negrito, onde são mostrados apenas os átomos de Fe e C nas posições na célula TCC, junto com átomos de Fe nos vértices da célula CFC original. A célula TCC tem uma razão $c/a = \sqrt{2}$. A célula unitária TCC (Fig.10.18b) pode ser convertida na célula martensita CCC (ou TCC) (Fig.10.18c) por meio de uma compressão da célula unitária na direção $[001]_\gamma$ e uma expansão no plano $(001)_\gamma$.

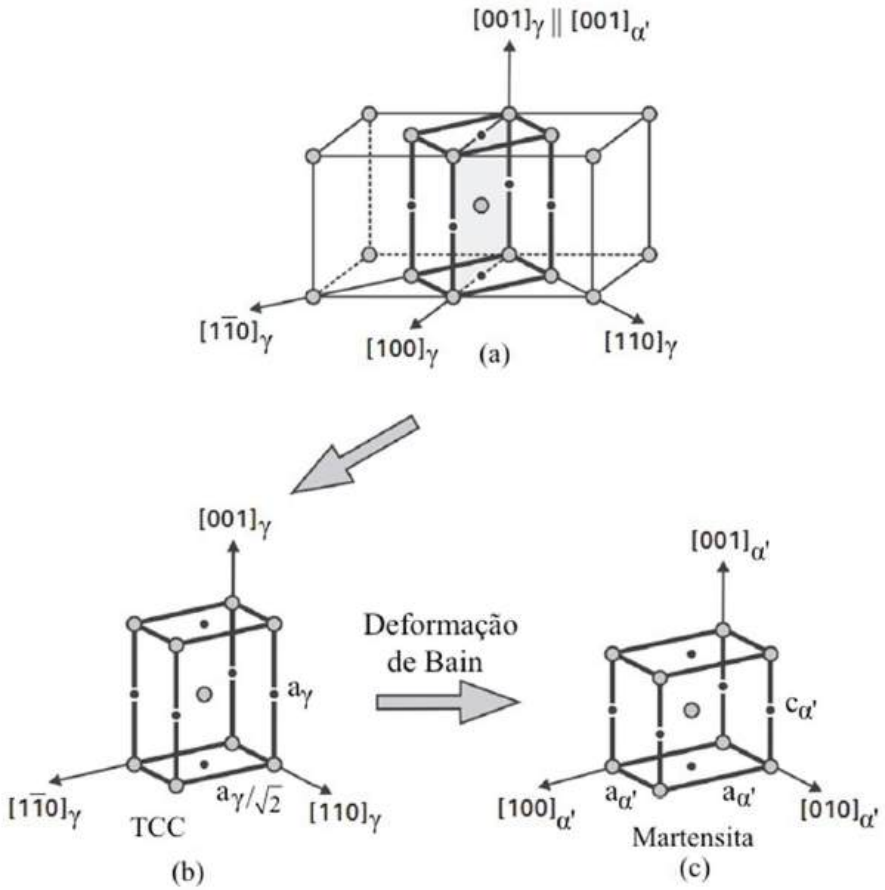


Fig.10.18- Deformação de Bain. a) Correspondência do retículo para formação da martensita da austenita; b) célula unitária tetragonal delineada na austenita; c) deformação do retículo para formar martensita com uma apropriada razão c/a. Adaptada da Ref. 10.12

A deformação de Bain implica nas seguintes relações de orientações entre os retículos da matriz e do produto:

$$[001]_\gamma \| [001]_{\alpha'} \quad [1\bar{1}0]_\gamma \| [100]_{\alpha'} \quad [110]_\gamma \| [010]_{\alpha'} \tag{10.7}$$

Estas relações são **inconsistentes** com as relações de orientação observadas experimentalmente, que são irracionais, com os planos e as direções compactos da austenita aproximadamente paralelos aos planos mais densos e direções compactas da martensita.

É necessário verificar se a deformação de Bain deixa no mínimo uma linha invariante,

que é condição necessária para a transformação martensítica. Isto pode ser observado na Fig.10.19a, onde a austenita é representada por uma esfera (diâmetro wx=yz em três dimensões) que, como um resultado da deformação de Bain (**B**), é deformada em um elipsoide de revolução que representa a martensita. Observa-se que a deformação de Bain não deixa nenhuma linha invariante, sem distorção e sem rotação, pois os diâmetros **wx** e **yz** permanecem com o mesmo comprimento **w'x'** e **y'z'** após a deformação, mas sofrem uma rotação de θ. Na Fig.10.19b é mostrada que uma deformação de linha invariante pode ser obtida combinando a **deformação de Bain com uma rotação de corpo rígido**. Uma rotação de θ faz com que a linha **yz** passe a coincidir com a linha **y'z'** e, portanto, a linha **yz** é uma linha que permanece invariante, isto é, sem distorção e sem rotação após a deformação de Bain combinada com a rotação de corpo rígido. A rotação requerida para converter a deformação de Bain em uma deformação de linha invariante corrige a orientação de Bain naquela que é observada experimentalmente.

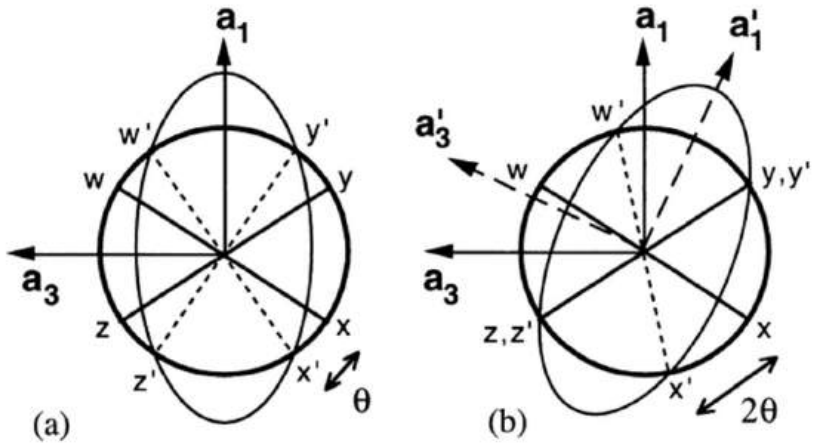


Fig.10.19- a) Mostra o efeito da deformação de Bain sobre a austenita; b) mostra a deformação de linha invariante obtida pela combinação da deformação de Bain com uma rotação de corpo rígido de um ângulo θ. **a1**, **a2** e **a3** referem-se aos eixos $[100]_\gamma$, $[010]_\gamma$ e $[001]_\gamma$, respectivamente. Ref. 10.2.

Há ainda uma outra discrepância, como pode ser observada na Fig.10.19b: não existe rotação que possa fazer a deformação de Bain uma deformação de plano invariante, desde que isso requereria duas linhas invariantes não paralelas. Segue que **austenita não pode ser transformada em martensita por uma deformação homogênea que deixe um plano invariante**. Além disso, a deformação de forma deixa o plano de hábito não deformado e não girado, isto é, ela é uma deformação de plano invariante.

A combinação da deformação de Bain com a rotação de corpo rígido resulta numa

transformação com linha invariante. A deformação de Bain corresponde a uma matriz B, onde $e_{11}=e_{22}$ são as deformações nas direções $[1\ 0\ 0]_{\alpha'}$ e $[0\ 1\ 0]_{\alpha'}$, respectivamente, e e_{33} é a deformação ao longo de $[0\ 0\ 1]_{\alpha'}$:

$$B=\begin{pmatrix} e_{11} & 0 & 0 \\ 0 & e_{22} & 0 \\ 0 & 0 & e_{33} \end{pmatrix} \tag{10.8}$$

A multiplicação da matriz B por uma matriz rotação de corpo rígido R resulta em uma linha invariante representada pela matriz LI, e numa relação de orientação cristalográfica que é observada experimentalmente (Ref. 10.3 e 10.13 para um estudo mais aprofundado):

$$LI = R\,B \tag{10.9}$$

Conclui-se que a deformação de Bain, mesmo com uma rotação de corpo rígido adicional, só consegue manter uma linha invariante; a deformação de Bain é uma deformação de linha invariante. Não é possível explicar por que é possível observar um plano invariante. Para que seja possível compatibilizar a deformação de Bain com a deformação de plano invariante, observada experimentalmente, é necessário levar em conta a subestrutura da martensita, descrita pela teoria fenomenológica da transformação martensítica.

10.5 TEORIA FENOMENOLÓGICA DA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA

Para compatibilizar a discrepância entre a deformação que converte o retículo CFC em CCC e a observação real da deformação de forma, a teoria da transformação martensítica propôs uma deformação auxiliar que é chamada **deformação invariante do retículo**.

Para resolver a contradição entre a linha invariante prevista microscopicamente e o plano invariante observado macroscopicamente, é preciso recorrer a um resultado matemático, que estabelece que uma deformação de linha invariante pode ser decomposta em duas deformações com plano invariante. Considerando uma deformação P_1 que resulte num plano invariante e uma nova deformação P_2 que deixe outro plano invariante, é razoável imaginar que os dois planos se interceptem ao longo de uma reta comum, que permanecerá invariante após a combinação de P_1 e P_2, o que equivale à multiplicação das matrizes P_1 e P_2. Portanto:

$$P_1\,P_2 = R\,B \tag{10.10}$$

Na Fig.10.20 é esquematizada a teoria fenomenológica da transformação martensítica. Na Fig.10.20a é representada a fase matriz; nos aços é a austenita. Com a deformação de plano invariante P_1 tem-se a mudança de forma da austenita (Fig.10.20b), onde o plano invariante é **xw**, normal a vetor unitário $\vec{p}$. Essa deformação não envolve mudança na estrutura cristalina

(Fig.10.20b). Para produzir a mudança de estrutura cristalina se aplica a deformação de plano invariante P_2, cujo plano invariante é **xy**, que é normal ao vetor unitário $\vec{q}$, sem mudança de volume. A interseção dos dois planos invariantes gerada pelas deformações P_1 e P_2 corresponde a uma deformação de linha invariante normal ao plano do desenho, representada pela linha invariante **x** (Fig.10.20c). Essa linha invariante corresponde à combinação da deformação de Bain, que converte a estrutura da fase matriz naquela da fase produto, com a rotação de corpo rígido (deformação RB).

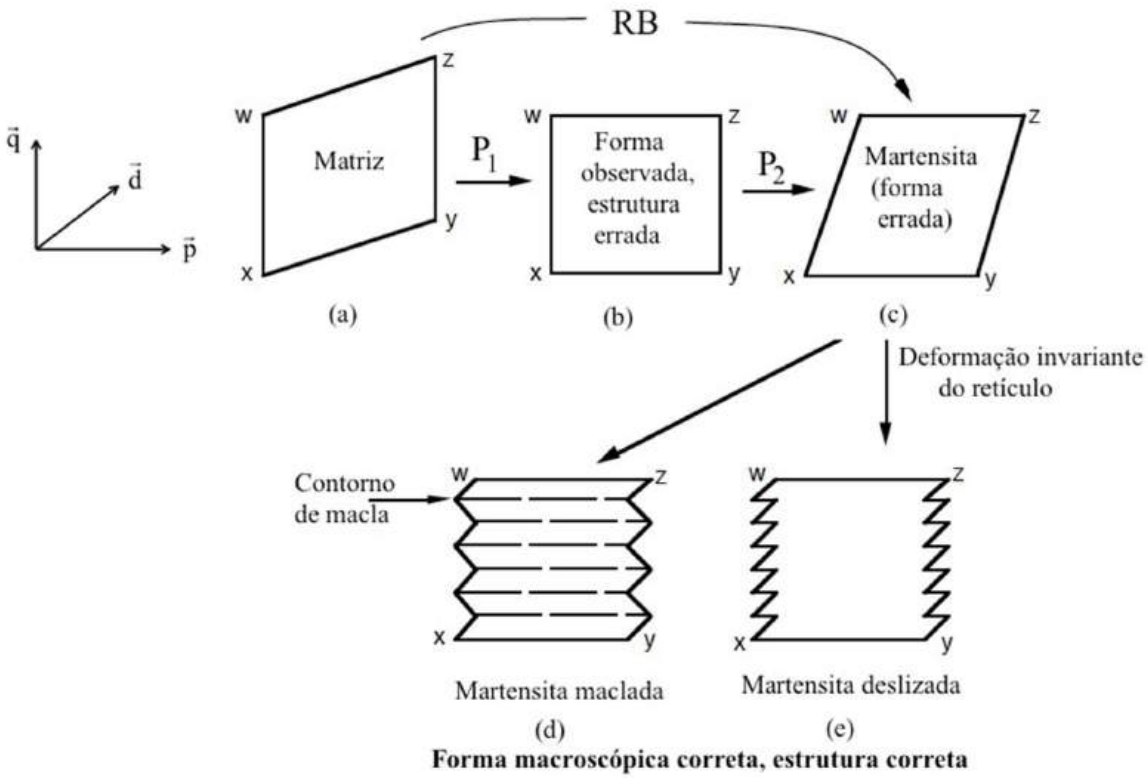


Fig.10.20- Ilustração esquemática da teoria fenomenológica da cristalografia da martensita. Adaptada da Ref. 10.14.

Ocorre que a deformação P_2 produz uma nova mudança de forma, que não corresponde com a observado experimentalmente. A teoria propõe que a deformação P_2 deve ser macroscopicamente cancelada para não produzir a mudança de forma observada na Fig.10.20c. Portanto, para que P_2 seja cancelada macroscopicamente é necessária uma outra deformação, tal que a forma observada passe da Fig.10.20c para a Fig.10.20d-e, sem mudança de estrutura cristalina. A deformação que anula P_2 é então uma **deformação invariante do retículo** (deformação não homogênea). Isso pode ocorrer por **maclação ou deslizamento**, gerando a substrutura da martensita. Assim, para se obter a deformação de plano invariante observada experimentalmente deve-se ter uma subestrutura de martensita de maclas ou de

discordâncias, conforme se observa experimentalmente. Cumpre aqui assinalar que, embora a transformação tenha sido decomposta em etapas, não há razão para supor que elas ocorram sequencialmente, de modo que fisicamente elas ocorrem simultaneamente.

Na Fig.10.21 é mostrada esquematicamente os dois tipos de deformação invariante do retículo ocorrendo dentro da placa de martensita. Observa-se que o bloco de martensita formado produziu uma inclinação na superfície e que o plano de hábito é preservado pela acomodação providenciada pelo deslizamento (Fig.10.21a) ou maclação (Fig.10.21b). O resultado é uma interface plana que visivelmente tem irregularidades em escala muito pequena.

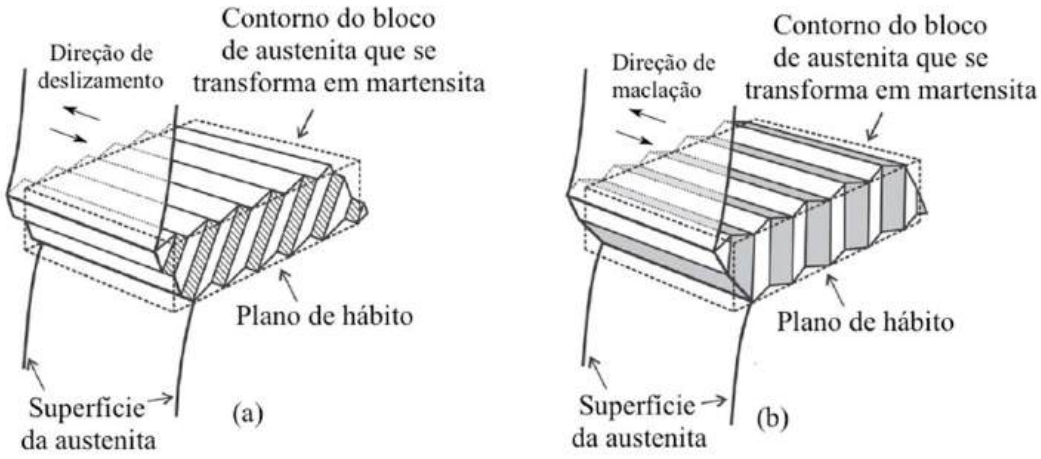


Fig.10.21- Ilustração esquemática dos dois tipos de deformação invariante do retículo ocorrendo dentro da placa de martensita em aços: a) deslizamento; b) maclação. Adaptada da Ref. 10.12.

Por meio da teoria fenomenológica da transformação martensítica pode-se observar que: - ocorre a formação da linha invariante na transformação martensítica; - os planos de hábito são irracionais, já que são uma média dos planos de macla ou de deslizamento; - dentro de placas de martensita pode-se encontrar maclas e discordâncias como subestruturas. Na Fig.10.22 é mostrada a subestrutura de maclas muitas finas dentro da placa de martensita.

10.6 MORFOLOGIAS DAS MARTENSITAS FERROSAS

As principais morfologias da martensita em ligas Fe-C podem ser classificadas em dois tipos, dependendo da forma tridimensional das unidades individuais: - martensita em forma de ripas; - martensita em forma de placas. A martensita em forma de placas (*plates*) difere da martensita em ripas (*laths*) não só morfologicamente, mas também quanto à subestrutura. As placas possuem uma subestrutura de maclas finas paralelas (com ou sem discordâncias), denominada de martensita maclada, enquanto a martensita em ripas possui uma subestrutura

caracterizada por uma alta densidade de discordâncias dentro das ripas e é referida como martensita deslizada.

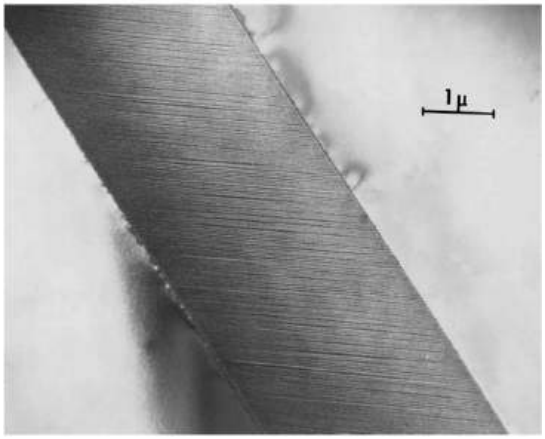


Fig.10.22- Micrografia eletrônica de transmissão mostrando finas maclas dentro da placa de martensita (M_S=133K) na liga Fe-30Ni-0,39C (% em peso). Ref. 10.15.

As características morfológicas e cristalográficas da martensita são sensíveis ao teor de carbono nas ligas Fe-C. A martensita em ripas forma-se em aços de baixo e médio carbono, com até ≈0,6% em peso de C. A mistura de martensita na forma de ripas e placas se forma em aços com teor de carbono entre 0,6 e 1,0%; a martensita em placas predomina em aços com mais de 1,0% em peso de C (Fig.10.23).

Na Fig.10.23 é também representada a temperatura M_S (temperatura de início de formação da martensita) em função da % em peso de C. Observa-se que M_S diminui quando o teor de carbono aumenta.

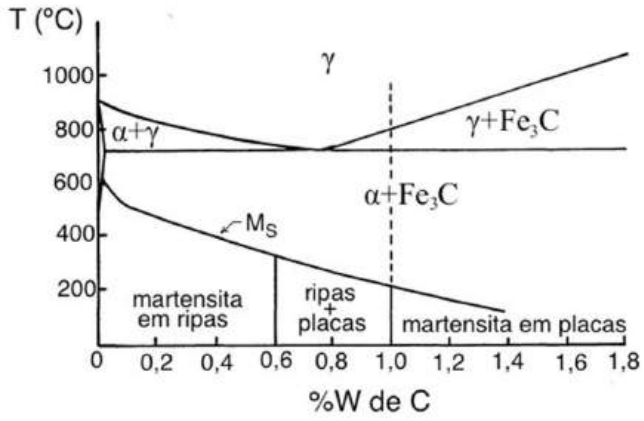


Fig.10.23- Efeito do teor de carbono sobre a faixa de formação da martensita com morfologia de ripas e placas. Adaptada da Ref. 10.16.

Na Fig.10.24 mostra-se que o aumento no teor de carbono diminui a fração volumétrica da martensita em ripas e muda a morfologia da martensita de ripa para placa, assim como

diminui a temperatura M_S. O aumento da % em peso de C também diminui a temperatura M_F, temperatura de fim de formação da martensita, que ao tornar-se menor do que 0ºC acarreta um aumento na fração volumétrica de austenita retida.

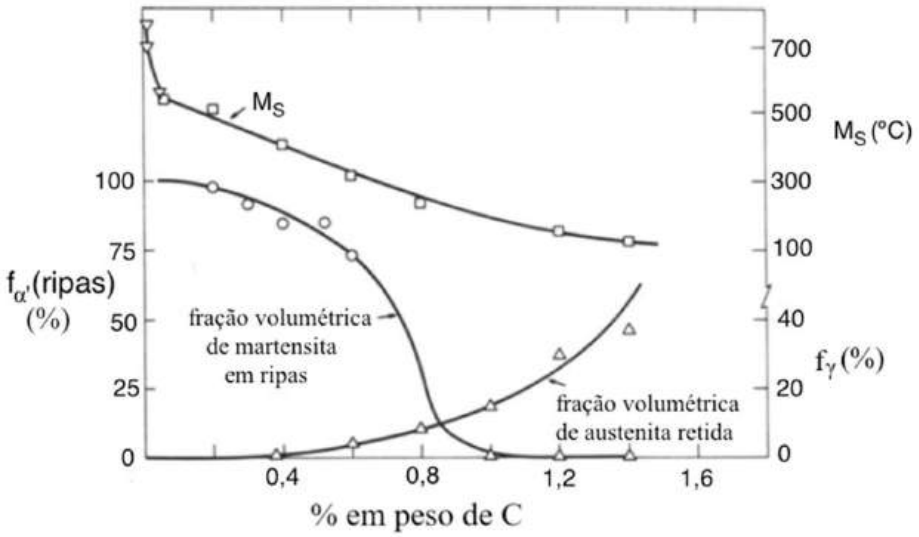


Fig.10.24- Efeito do teor de carbono sobre a fração volumétrica da martensita em ripas ($f_{\alpha'}$), a fração de austenita retida (f_γ) e a temperatura M_S em ligas Fe-C. Adaptada da Ref. 10.17.

10.6.1 Martensita com morfologia de ripas

As ripas de martensita são muito pequenas, embora sejam longas, e apresentam uma largura da ordem de 0,2 a 0,5μm. As ripas individuais não são nitidamente observadas em micrografias ópticas. Contudo, como as ripas de martensitas tendem a se alinhar paralelamente em uma região extensa do grão austenítico (Fig.10.25a), a martensita em ripas exibe uma microestrutura típica quando observada por microscopia óptica (Fig.10.25b). As ripas são agrupadas em pacotes, com contornos de baixa desorientação entre as ripas adjacentes.

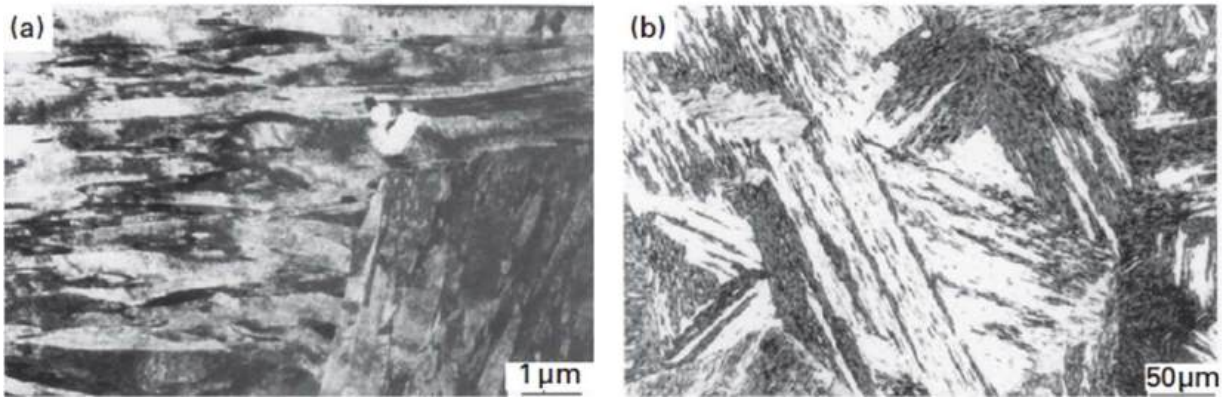


Fig.10.25- Martensita em ripas na liga Fe-0,2C (% em peso): a) microscopia eletrônica de transmissão; b) microscopia óptica. Ref. 10.15.

A martensita em ripas é observada em aços de baixo e médio carbono (% em peso de C<0,6), em ligas Fe-V, Fe-W, Fe-Sn, Fe-Mn, Fe-Mo e Fe-Ni (% em peso de Ni<25). A martensita em aços de baixo carbono tem um plano de hábito que é próximo a $\{1\ 1\ 1\}_\gamma$. A martensita em ripas mostra alta densidade de discordâncias, da ordem de 10^{15}-$10^{16}m^{-2}$, similar à observada em ligas submetidas a intensa deformação a frio.

10.6.2 Martensita com morfologia de placas

Em aços de alto carbono, contendo de 1,0 a 1,8% em peso de C, e em ligas Fe-Ni, com 29 a 33% em peso de Ni, a martensita é encontrada ser exclusivamente na forma de placa ou lenticular. Essa morfologia está associada a menores temperaturas M_S e a maiores frações de austenita retida (Fig.10.24). Nos aços, as placas de martensita frequentemente não apresentam lados paralelos; ao contrário, são lenticulares, devido às restrições impostas pela matriz à mudança de forma resultante da transformação martensítica. Em aços com elevados teores de carbono, maclas muito finas, com espessura de 5 a 10nm, ocorrem comumente nas placas de martensita (Fig.10.22).

Nos aços de maior teor de carbono, outra característica importante da martensita é a transformação por explosão. Nesse fenômeno, a nucleação de uma placa de martensita desencadeia a formação de sucessiva de outras placas. Esse processo está associado às concentrações de tensões geradas quando uma placa em crescimento encontra obstáculos, como contornos de grãos ou outras placas de martensita. Como consequência, a martensita lenticular desenvolve-se em um arranjo de placas em zigue-zague (Fig.10.26).

Nos aços de maior teor de carbono, observa-se o surgimento de microtrincas nas placas maiores de martensita, formadas quando as placas entram em contato umas com as outras. Na Fig.10.26 são mostradas microtrincas em placas de martensita da liga Fe-1,4C (% em peso).

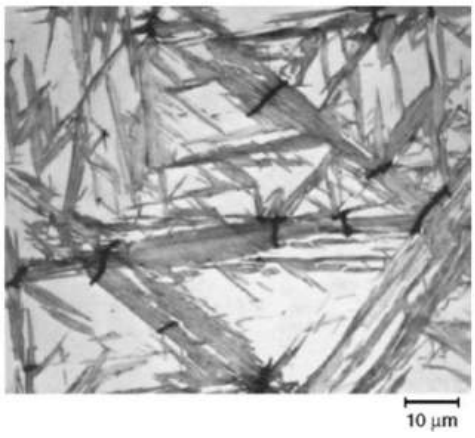


Fig.10.26- Martensita na forma de placas, a austenita retida (regiões claras) e as microtrincas nas placas de martensita na liga Fe-1,4C (% em peso). Ref. 10.16

A placa de martensita contém um plano no seu centro denominado de **plano *midrib*** e é considerado por vários autores como a primeira parte da placa a se formar (Fig.10.27a). Como a interface martensita/austenita não é planar, o plano *midrib* nas ligas Fe-C é usualmente considerado o plano de hábito da martensita lenticular, que é próximo a $\{2\ 2\ 5\}_\gamma$ para teor de carbono entre 0,5 e 1,4% em peso e $\{2\ 5\ 9\}_\gamma$ para teor de carbono maior que 1,4% em peso.

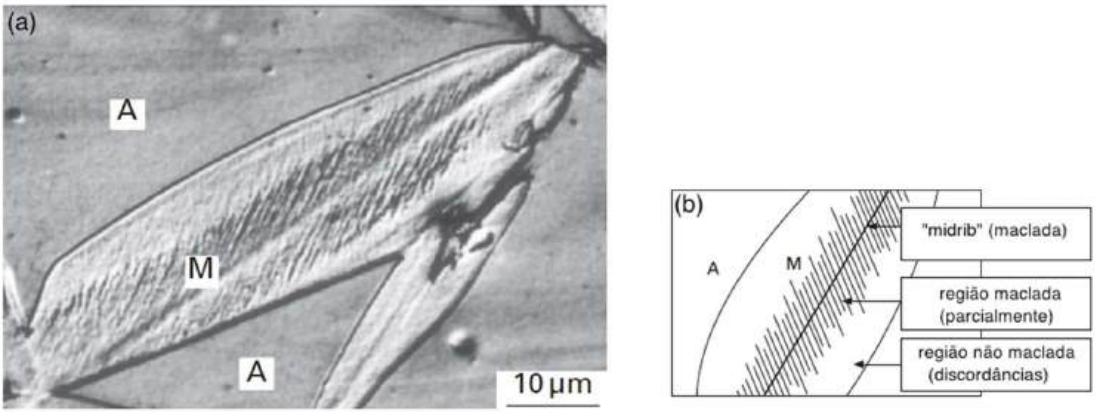


Fig.10.27- a) Micrografia óptica da martensita lenticular na liga Fe-29Ni (% em peso); M_S=171K; b) ilustração esquemática da subestrutura da placa de martensita lenticular. A-austenita; M-martensita. Ref. 10.18.

A subestrutura da martensita lenticular é mais complexa quando comparada com a da martensita em ripa. Como mostrado esquematicamente na Fig.10.27b, a placa de martensita lenticular consiste em três regiões: - o *midrib*, que contém uma densidade de maclas de transformação; - a região maclada, que consiste parcialmente de maclas que se estendem do *midrib*; - região sem maclas, que contém uma alta densidade de discordâncias. Placas de martensita, que inicialmente têm a maclação como modo de cisalhamento de retículo invariante, mudam para o modo deslizamento, quando a temperatura local aumenta durante o crescimento, devido à recalescência associada com a liberação do calor de transformação (Fig.10.28).

Em ligas Fe-Ni-C, pode-se formar martensita com **morfologia de placas finas** completamente maclada (Fig.10.22), com interfaces planares que exibem o plano de hábito $\{3\ 10\ 15\}_\gamma$ e sem um plano *midrib*. A martensita de placas finas se forma em temperaturas mais baixas que a martensita lenticular, menores que -150ºC. Em placas finas de martensita, cada macla de transformação atravessa toda a placa, estendendo-se de uma interface à outra, com largura aproximadamente uniforme. Já na martensita de morfologia lenticular, a interface austenita/martensita geralmente não é planar, por isso, as maclas de transformação não se estendem até os contornos da placa, degenerando-se em discordâncias nas proximidades desses contornos.

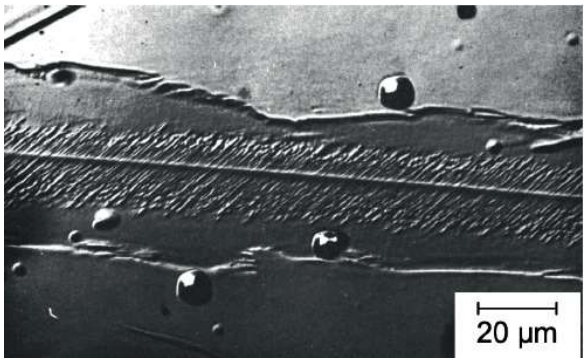


Fig.10.28- Uma placa de martensita na liga Fe-32Ni (% em peso): a região central da placa de martensita é maclada, mas a periferia não é. Ref. 10.19.

Na Fig.10.29 são mostradas as micrografias ópticas da martensita lenticular (Fig.10.29a) em uma liga Fe-29Ni-0,2C (% em peso) e da martensita na forma de placas finas em uma liga Fe-31Ni-10Co-3Ti (% em peso) (Fig.10.29b). A martensita lenticular tem a interface austenita/martensita suavemente curvada e o plano *midrib* pode ser observado.

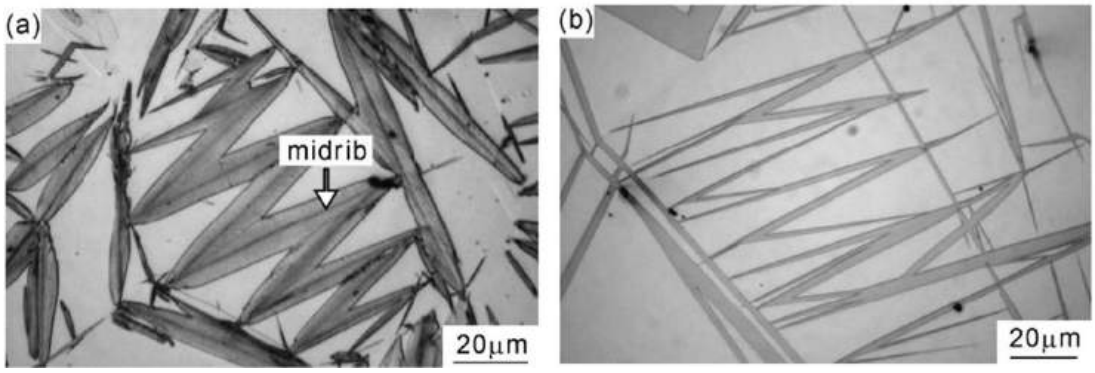


Fig.10.29- Micrografia óptica da martensita: a) lenticular na liga Fe-29Ni-0,2C (% em peso); b) placas finas na liga Fe-31Ni-10Co-3Ti (% em peso). Ref. 10.20.

10.7 TEMPERATURA DE INÍCIO DE FORMAÇÃO DA MARTENSITA

Nas **ligas Fe-C (aços)**, a temperatura de início de formação da martensita (M_S) é uma função da composição química da liga, do tamanho de grão da austenita, do estado termomecânico da fase matriz (fase austenítica) e da taxa de resfriamento. É importante destacar que os valores de M_S são sensíveis à técnica utilizada na sua medição.

Se a temperatura de austenitização é suficientemente alta para dissolver as fases residuais (elementos químicos em solução sólida na austenita), a temperatura M_S não é sensível ao tamanho de grão (ou temperatura de austenitização). Existem várias equações empíricas que permitem avaliar apenas o efeito da composição química sobre a temperatura M_S (Ref.10.21), como a equação clássica de Steven e Haynes (Ref. 10.22):

$$M_S(^oC) = 561 - 474 \times \%W_C - 33 \times \%W_{Mn} - 17 \times \%W_{Ni} - 17 \times \%W_{Cr} - 21 \times \%W_{Mo} \qquad (10.11)$$

onde os valores mínimos e máximos da %W (% em peso) dos elementos são: C (0,10-0,55), Mn (0,20-1,70), Ni (0-5,0), Cr (0-3,5) e Mo (0-1,0). A temperatura M_S usualmente diminui com o aumento da concentração de solutos, tais como: C, Mn, Ni, Cr e Mo. A adição de Co e Al são exceções, pois esses elementos aumentam o valor da temperatura M_S.

A transformação martensítica ocorre pela propagação de uma interface glíssil e qualquer coisa que impede o deslizamento das discordâncias na interface deve, portanto, diminuir a temperatura de transformação. A adição de solutos geralmente aumenta a resistência mecânica da austenita e existe considerável evidência de que a habilidade da austenita de resistir à deformação é um importante fator na sua decomposição em martensita, pois a resistência ao movimento das discordâncias depende da concentração de soluto.

Os efeitos do tamanho de grão austenítico e da taxa de resfriamento são mostrados na Fig.10.30. Observa-se que um aumento no tamanho de grão austenítico acarreta um aumento nas temperaturas M_S e M_F medidas por dilatometria em um aço microligado (0,1C-0,3Si-0,9Mn-0,7Cr-0,5Mo-0,02Ti-0,04V-0,005N, em %W).

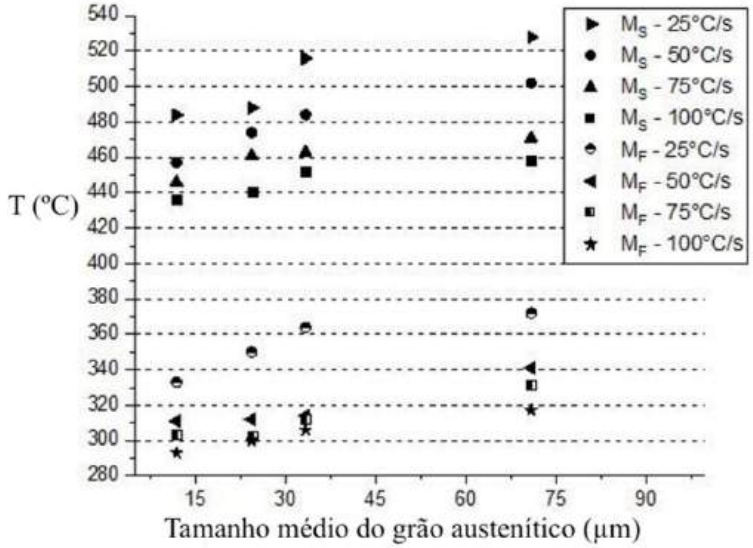


Fig.10.30- Efeito do tamanho de grão austenítico e da taxa de resfriamento sobre as temperaturas M_S e M_F em um aço microligado: 0,1C-0,3Si-0,9Mn-0,7Cr-0,5Mo-0,02Ti-0,04V-0,005N, em % em peso. Adaptada da Ref. 10.23.

Muitos autores destacam que a transformação martensítica é atérmica, ou seja, a taxa de resfriamento não influencia a temperatura M_S, desde que os cristais de martensita se formem diretamente da austenita original, sem a formação de constituintes difusionais durante o resfriamento do aço. Contudo, outros autores têm mostrado evidências experimentais do efeito da taxa de resfriamento sobre a temperatura M_S. Na Fig.10.30 é mostrado que, para

uma temperatura de austenitização específica e para a faixa de taxas de resfriamento usadas, a temperatura M_S aumenta com a diminuição da taxa de resfriamento.

Para alguns aços, a diminuição da taxa de resfriamento leva a uma diminuição da temperatura M_S, quando a transformação martensítica é precedida da formação de bainita ou ferrita. A formação desses constituintes antes da transformação martensítica promove a partição de carbono, enriquecendo a austenita em carbono e estabilizando-a, o que reduz a temperatura M_S (equação 10.11).

10.8 CINÉTICA DA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA

As transformações martensíticas têm sido definidas como transformações adifusionais no estado sólido, envolvendo grande deformação por cisalhamento, onde a energia de deformação domina a cinética de transformação e a morfologia do produto.

As transformações martensíticas ocorrem por nucleação e crescimento. Em muitos sistemas, a taxa de crescimento é tão alta que a cinética de transformação é efetivamente controlada pela nucleação. A nucleação da martensita em aços é tipicamente heterogênea e autocatalítica (na qual as primeiras martensitas formadas produzem outros locais de nucleação de martensita, causando o subsequente aumento da taxa de nucleação). Postula-se a formação de embriões de martensita no processo de nucleação.

Independentemente da transformação ser atérmica ou isotérmica, a cinética é controlada pela taxa de nucleação e não pela taxa de crescimento. A diferença reside no fato de que na transformação atérmica a nucleação depende somente da temperatura, enquanto a transformação isotérmica depende da temperatura e do tempo.

10.8.1 Termodinâmica da transformação martensítica

Na Fig.10.31 é esquematizada a variação da energia livre de Gibbs da martensita e da austenita como uma função da temperatura. A temperatura T_0 é a temperatura na qual essas fases estão em equilíbrio termodinâmico, ou seja, as fases austenita e martensita têm igual energia livre de Gibbs. Em qualquer temperatura menor do que T_0 é termodinamicamente possível formar martensita, desde que $\Delta G^{\gamma\rightarrow\alpha'} = G^{\alpha'} - G^{\gamma} < 0$; $\Delta G^{\gamma\rightarrow\alpha'}$ é a força motriz para a transformação martensítica.

A transformação martensítica inicia somente se a variação da energia livre de Gibbs entre as fases, martensita e austenita, alcançar um valor crítico $\Delta G^{\gamma\rightarrow\alpha'}_{M_S}$, necessária para superar a energia libre de Gibbs não química envolvida na transformação. Essa energia livre de Gibbs

não química está associada à soma de duas energias: - a formação de uma placa de martensita produz uma substancial quantidade de deformação ($\Delta G_\varepsilon > 0$), devido às mudanças de forma e volume (energia de deformação armazenada é a soma das energias produzidas pelo cisalhamento e pela mudança de volume); - a formação de um núcleo de martensita cria uma interface com uma energia superficial positiva.

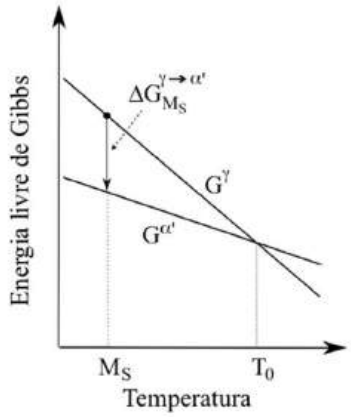


Fig.10.31- Gráfico da energia livre de Gibbs da austenita e martensita de mesma composição química como uma função da temperatura. Adaptada da Ref. 10.2.

Como a energia livre de Gibbs não química é uma barreira de ativação à nucleação, um sub-resfriamento até a temperatura M_S muito menor que T_0, T_0-M_S, é essencial para dar suficiente força motriz para iniciar a transformação martensítica.

Para aços com baixos teores de elementos de liga, o valor crítico da força motriz ($\Delta G_{M_S}^{\gamma\rightarrow\alpha'}$) é em torno de -1100J/mol, variando um pouco com o teor de carbono; para aços com altos teores de elementos de liga, esse valor pode atingir -3000J/mol.

10.8.2 Nucleação da martensita

A nucleação da martensita tem sido estudada por muitos pesquisadores e é bem estabelecido que, em materiais reais, a martensita não nucleia de forma homogênea, uma vez que a barreira de energia para esse tipo de nucleação é muito elevada nas temperaturas em que as transformações martensíticas ocorrem; essa barreira de energia é várias ordens de grandeza maior que a energia térmica disponível. Assim, para que a transformação martensítica ocorra, a barreira de energia deve ser muito pequena, o que é compatível com o fato da transformação se processar rapidamente mesmo a baixas temperaturas.

Olson e Cohen (Ref. 10.24) propuseram um mecanismo específico de formação do embrião de martensita na temperatura de transformação que era consistente com: - a conhecida natureza da nucleação heterogênea da transformação martensítica; - a cristalografia

da transformação (particularmente a relação de orientação); - o caráter atérmico básico da cinética de transformação. Olson e Cohen propuseram um mecanismo de nucleação da martensita que envolve a dissociação espontânea de discordâncias específicas, que já estão presentes na fase matriz, para qual a barreira torna-se suficientemente pequena.

O mecanismo de nucleação da martensita é fácil de entender no contexto da transformação da estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC: austenita-γ) na estrutura hexagonal compacta (HC: martensita-ε). A diferença essencial entre os retículos CFC e HC é que os planos {1 1 1} da estrutura CFC são empilhados na sequência ...ABCABC..., enquanto os correspondentes planos {0 0 0 1} da estrutura HC segue a sequência ...ABABAB.... Supondo a densidade constante, a transformação da austenita-γ em martensita-ε requer a mudança na sequência de empilhamento, que pode ser encontrada pela passagem de uma discordância parcial sobre sucessivos planos mais compactos. Assim, a nucleação da martensita-ε da austenita pode ser visualizada em termos da dissociação de uma discordância perfeita em um par de parciais Shockley em um plano mais compacto. A falha de empilhamento na estrutura CFC, como consequência da dissociação da discordância perfeita em duas discordâncias parciais, é frequentemente considerada como o núcleo da martensita-ε.

O correspondente mecanismo da nucleação da martensita-α' (CCC - cúbica de corpo centrado) é mais complexo, mas as características essenciais do mecanismo são similares ao da nucleação da martensita-ε.

As discordâncias são móveis, ou seja, o mecanismo não requer difusão atômica. A principal barreira está associada à resistência ao deslizamento das discordâncias. A nucleação não pode ocorrer até que o sub-resfriamento seja suficiente para superar a resistência ao movimento desses defeitos e acomodar as tensões associadas ao processo de dissociação, que leva à formação da nova estrutura cristalina.

Segundo Olsen e Cohen, a redução da energia do sistema associada à formação de uma falha de empilhamento depende de sua extensão, de modo que falhas de maior tamanho apresentam maior redução de energia e, consequentemente, requerem menor sub-resfriamento para que a transformação martensítica ocorra. Assim, quanto menor a energia de falha de empilhamento, maior tende a ser a extensão da falha e maior a temperatura de início da transformação martensítica. A energia livre de Gibbs de uma falha de empilhamento por unidade de área da falha, G_F, é dada por:

$$G_F = n\rho_A(\Delta G_{ch} + \Delta G_\varepsilon) + 2\gamma \qquad (10.12)$$

onde **n** é o número de planos mais compactos na falha (núcleo), ρ_A é a densidade de átomos

no plano mais compacto (mol/m^2), ΔG_{ch} é a variação da energia livre de Gibbs molar para a transformação CFC→HC (J/mol), ΔG_{ε} é a energia de deformação associada com o cisalhamento para formar a nova fase (J/mol) e γ é a energia de superfície (J/m^2) da interface entre a matriz CFC e o embrião HC. Quando G_F é zero ou negativo (quando ΔG_{ch} torna-se suficientemente grande em magnitude), a formação do embrião pode ocorrer e o processo é atérmico.

A força mínima por unidade de comprimento requerida para mover a discordância parcial é $n_p\tau_0 b$, onde n_p é o número de discordâncias que delimitam a falha, τ_0 é a resistência intrínseca ao movimento da discordância e **b** é a magnitude do vetor de Burgers. A falha torna-se instável e a nucleação é dita ocorrer quando:

$$G_F = -n_p \tau_0 b \tag{10.13}$$

Além das discordâncias perfeitas, que são dissociadas em discordâncias parciais com a formação de falhas de empilhamento, os contornos de grãos, os contornos de maclas incoerentes e inclusões podem servir com locais de nucleação de cristais de martensita.

10.8.3 Crescimento da martensita

Cineticamente, a transformação martensítica é extremamente rápida, com cada placa crescendo a uma velocidade que é próxima à velocidade do som no material. Quando a barreira de nucleação é superada, a energia livre de Gibbs por volume torna-se tão grande que uma placa de martensita individual cresce a taxas extremamente altas, até que ela atinja outra placa ou um contorno de alto ângulo. Observa-se que placas de martensita muito finas se formam inicialmente, com uma dada **razão r/c** (equação 10.4), sendo o seu espessamento posterior pequeno. A microestrutura final consiste em placas isoladas embutidas na fase matriz não transformada (Fig.10.29).

A alta velocidade de crescimento da placa está associada ao movimento de interfaces semicoerentes glísseis, cuja migração ocorre por meio do deslizamento de discordâncias, promovendo cisalhamento do retículo da matriz durante a formação do produto. A migração das interfaces glísseis é relativamente insensível à temperatura, ou seja, ela é atérmica.

10.8.4 Cinética global da transformação martensítica

A cinética de formação da martensita, em termos gerais, apresenta três tipos diferentes de comportamento (descritas no item 10.2.6): - transformações atérmicas normais, onde a fração de martensita formada é uma função somente da temperatura, com uma curva do tipo

sigmoidal (Fig.10.32a); - transformação atérmica com início rápido, caracterizando o denominado fenômeno de explosão, que promove a transformação isotérmica de uma parcela da austenita. (Fig.10.32b); - transformação isotérmica, em que a fração de martensita formada é uma função do tempo a uma dada temperatura (Fig.10.32c).

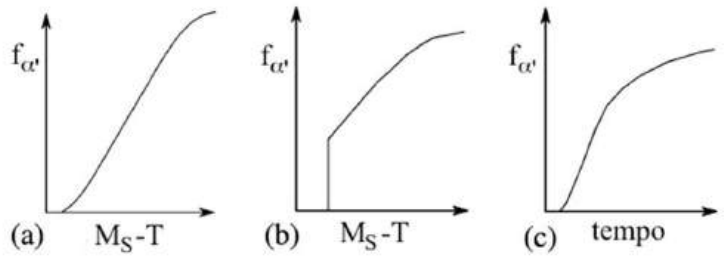


Fig.10.32- Curvas esquemáticas da transformação martensítica: a) atérmica; b) atérmica com explosão; c) isotérmica. Adaptada da Ref. 10.2.

a) Formação da martensita atérmica

A curva tipo sigmoidal associada com a transformação atérmica segue aproximadamente a equação de Koistinen e Marburger (equação 10.5). Magee (Ref. 10.25) descreveu a cinética de formação da martensita, supondo que variação infinitesimal do número de placas de martensita por unidade de volume da **austenita** (N) é proporcional à variação infinitesimal da força motriz para a transformação, $\left|\Delta G^{\gamma\rightarrow\alpha'}\right|$:

$$dN = -\phi\, d\left|\Delta G^{\gamma\rightarrow\alpha'}\right| \tag{10.14}$$

onde **n** é o número de placas de martensita, V_γ é o volume da austenita, $N=n/V_\gamma$ e $\phi>0$ é uma constante de proporcionalidade. O volume da amostra (V) é a soma dos volumes da martensita ($V_{\alpha'}$) e da austenita (V_γ) a uma dada temperatura ($T<M_S$):

$$V = V_\gamma + V_{\alpha'} = V_\gamma + n\,V_p \tag{10.15}$$

onde **n** é o número de placas de martensita e V_p é o volume médio da placa de martensita suposto constante. A fração volumétrica de martensita vale:

$$f_{\alpha'} = \frac{V_{\alpha'}}{V} = \frac{n\,V_p}{V} = V_p N_V \quad \text{e} \quad df_{\alpha'} = V_p\, dN_V \tag{10.16}$$

onde $N_V=n/V$ é o número de placas de martensita por unidade de volume da **amostra**. A relação entre o número de placas de martensita por unidade de volume da austenita (N) e o número de placas por unidade de volume da amostra (N_V) é:

$$N_V = \frac{n}{V} = \frac{N\,V_\gamma}{V} = \frac{V - V_{\alpha'}}{V} N = (1 - f_{\alpha'})N \quad \Rightarrow \quad dN_V = (1 - f_{\alpha'})\,dN \tag{10.17}$$

Substituindo a equação (10.17) na equação (10.16), tem-se:

$$df_{\alpha'} = V_p (1 - f_{\alpha'}) dN \tag{10.18}$$

Da equação (10.14):

$$df_{\alpha'} = -V_p (1 - f_{\alpha'}) \phi \, d\left|\Delta G^{\gamma \to \alpha'}\right| = -V_p (1 - f_{\alpha'}) \phi \frac{d\left|\Delta G^{\gamma \to \alpha'}\right|}{dT} dT$$

$$\frac{df_{\alpha'}}{1 - f_{\alpha'}} = -V_p \phi \frac{d\left|\Delta G^{\gamma \to \alpha'}\right|}{dT} dT \tag{10.19}$$

Integrando da temperatura M_S ($f_{\alpha'}$=0) até a temperatura T<M_S ($f_{\alpha'}$) e supondo V_p, ϕ e $\frac{d\left|\Delta G^{\gamma \to \alpha'}\right|}{dT}$ constantes, tem-se:

$$1 - f_{\alpha'} = \exp\left[-V_p \phi \frac{d\left|\Delta G^{\gamma \to \alpha'}\right|}{dT} \left(M_S - T \right) \right]$$

$$f_{\alpha'} = 1 - \exp\left[\beta \left(M_S - T \right) \right] \tag{10.20}$$

Esta relação é similar à equação de Koistinen e Marburger (equação 10.5), em que $\beta = -V_p \phi \frac{d\left|\Delta G^{\gamma \to \alpha'}\right|}{dT} = -0{,}011$.

A fração volumétrica de martensita não depende do tempo em uma temperatura específica abaixo de M_S. Esse comportamento é justificado pelo fato de que o núcleo de martensita ativado em uma temperatura T<M_S tem uma taxa de crescimento comparável à velocidade de propagação do som em vários tipos de aços (onde se observa transformação atérmica). Novos sítios de nucleação são disparados somente com resfriamento complementar.

b) Formação da martensita isotérmica

Na transformação isotérmica, a fração de martensita formada está relacionada com o tempo a uma dada temperatura. A taxa de transformação isotérmica pode ser descrita usando a teoria da cinética global de transformação: equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) (Fig.10.11). Na transformação martensítica isotérmica ocorre uma lenta nucleação, mas um crescimento extremamente rápido. O número de núcleos de martensita formado depende da temperatura e do tempo, e aumenta com o tempo a uma dada temperatura.

10.8.5 Estabilização térmica

A estabilização térmica da austenita é uma característica da transformação martensítica atérmica. Ela ocorre quando o resfriamento da amostra é interrompido e o material é mantido,

por um intervalo de tempo, a uma temperatura intermediária entre M_S e M_F. Quando o resfriamento é retomado, observa-se um atraso na continuidade da transformação: a martensita não volta a se formar imediatamente, mas apenas após uma queda adicional significativa da temperatura. Como resultado, a fração de martensita formada é menor do que aquela obtida em um resfriamento contínuo e direto (Fig.10.33). A intensidade desse efeito aumenta com o tempo de permanência da amostra na faixa de temperatura entre M_S e M_F.

As explicações dos mecanismos responsáveis pela estabilização da austenita com a introdução de um patamar isotérmico são complexas A formação de placas de martensita impõe deformações à austenita adjacente, podendo gerar deformação plástica localizada e elevada densidade de discordâncias nessa região. A manutenção em temperaturas intermediárias favorece a relaxação parcial dessas tensões, por meio do rearranjo e do movimento de discordâncias, ao mesmo tempo em que permite o ancoramento de discordâncias interfaciais por átomos de carbono. Esses processos reduzem a mobilidade da interface martensita/austenita e aumentam a resistência da austenita remanescente à transformação martensítica subsequente, contribuindo para sua estabilização térmica.

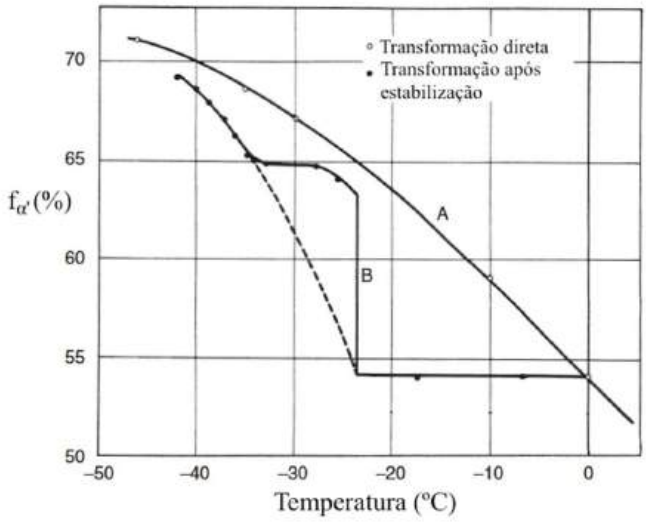


Fig.10.33- Fração de martensita ($f_{\alpha'}$) na liga Fe-0,96C-3Mn-0,4Si-0,2Ni (% em peso). Curva A - resfriamento contínuo; curva B - corresponde a uma têmpera para 0ºC para formar 54% de martensita; a amostra é mantida a 18ºC por 45min e sofre posterior resfriamento. Adaptada da Ref. 10.4.

Interromper a transformação antes de M_F pode levar à partição de átomos de carbono da martensita para a austenita vizinha, diminuindo M_S, o que também explica a estabilização térmica. O conceito de estabilização da austenita tem sido usado no processo de têmpera e partição, no qual a quantidade de austenita retida em aço martensítico é aumentada pela

transformação parcial em martensita, seguida por um aumento da temperatura para permitir a difusão do carbono para a austenita e, assim, estabilizá-la contra transformação posterior.

10.9 MARTENSITA TERMOELÁSTICA E NÃO TERMOELÁSTICA

As diferenças entre as transformações martensíticas termoelástica e não termoelástica podem ser evidenciadas comparando as ligas Au-Cd e Fe-Ni, respectivamente, e dependem do campo de tensões em torno da placa de martensita. Na Fig.10.34, é mostrado que existe uma diferença na histerese de transformação para as duas ligas. Essa histerese térmica é a diferença entre as temperaturas A_F (temperatura de fim da transformação reversa martensita→matriz) e M_S (temperatura de início de formação da martensita). Na Fig.10.34, M_F é a temperatura de fim de formação da martensita e A_S é a temperatura de início da transformação reversa martensita→matriz.

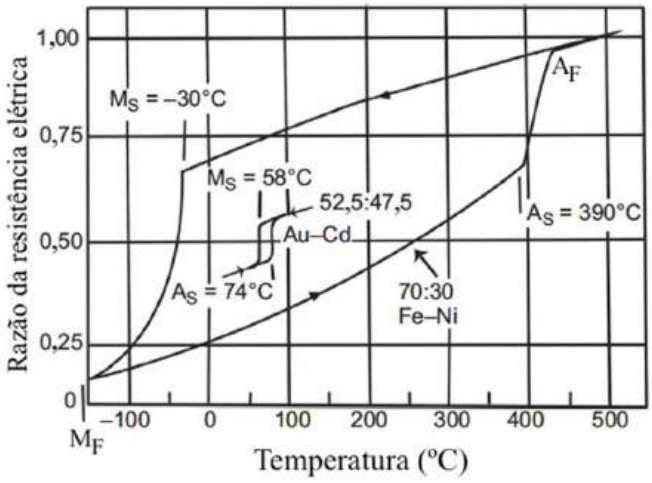


Fig.10.34- Razão da resistência elétrica durante o aquecimento e resfriamento para as ligas 70Fe-30Ni e 52,5Au-47,5Cd (% em peso), indicando a histerese para a transformação martensítica não termoelástica e termoelástica, respectivamente. Adaptada da Ref. 10.26.

10.9.1 Transformação martensítica termoelástica

A transformação termoelástica (liga Au-Cd) é caracterizada por uma pequena histerese, em torno de 15ºC (Fig.10.34). A formação da placa de martensita acarreta deformação elástica na matriz na vizinhança da placa, ou seja, apresenta pequena componente de deformação por cisalhamento. A transformação martensítica no resfriamento ocorre pelo crescimento contínuo de placas de martensita e a nucleação de novas placas. Quando o resfriamento é interrompido o crescimento cessa, mas ele prossegue durante o posterior resfriamento, até que as placas de martensita atinjam outras placas ou contornos de grãos. A transformação reversa martensita→matriz no aquecimento ocorre pelo movimento inverso da interface

martensita/matriz e as placas de martensita contraem e revertem completamente para a **fase matriz (denominada usualmente de austenita)** (Fig.10.35).

Na Fig.10.35a a fase é austenítica e quando resfriada abaixo da temperatura M_S (Fig.10.35b) inicia a formação das placas de martensita e o número de placas aumenta com posterior resfriamento (Fig.10.35c-d). Quando a amostra é aquecida, a transformação reversa começa a 122K com a contração das placas de martensita (Fig.10.35e-f).

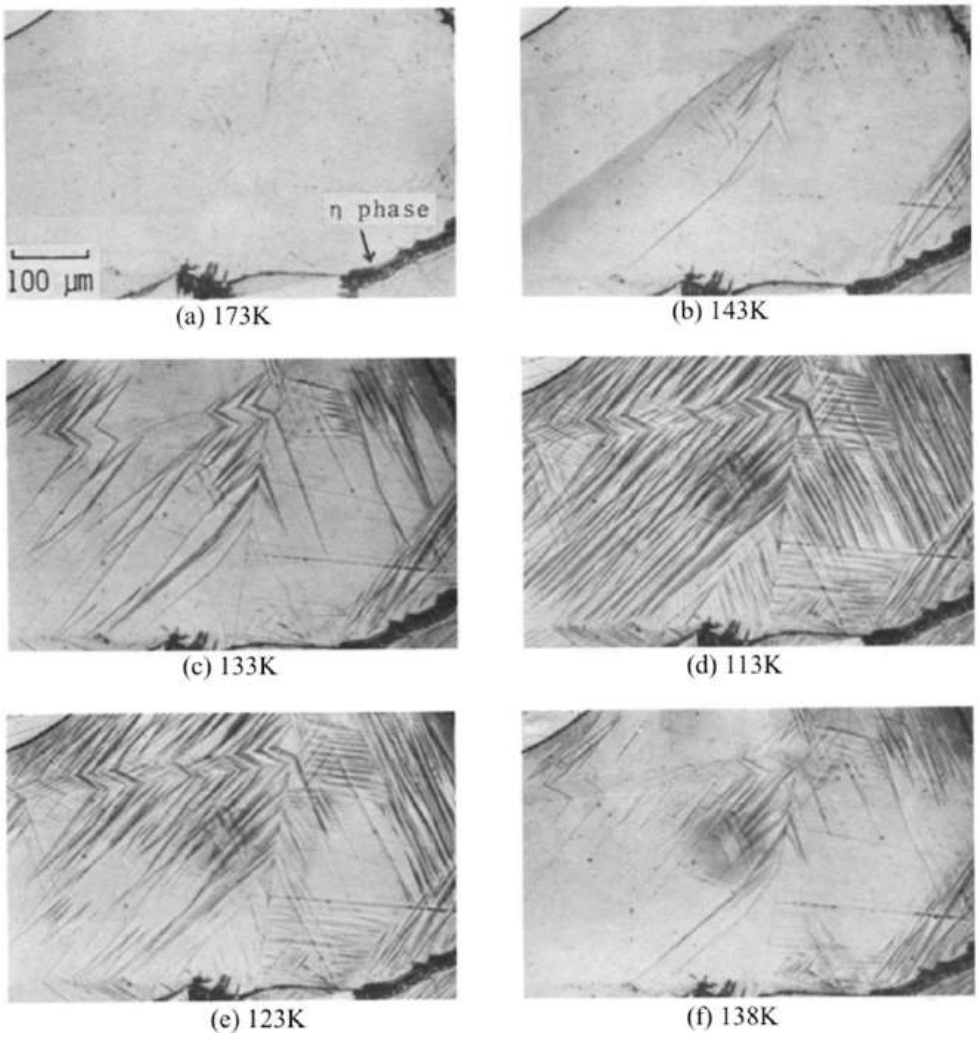


Fig.10.35- Micrografias ópticas mostrando a formação de placas de martensita durante o resfriamento (a-d) e a transformação reversa no aquecimento (e-f) da liga Fe-33Ni-4Ti-10Co (% em peso). M_S=146K; A_S=122K. Fase η: Ni_3Ti. Ref. 10.27.

A martensita termoelástica é **mecanicamente reversível**, mas termodinamicamente irreversível. A variação estrutural é pequena e a interface entre as duas fases é coerente facilitando a movimentação dela. Essa é uma das características de ligas que apresentam o fenômeno do **efeito de memória de forma**. São exemplos de ligas com transformação termoelástica: Ni-Ti, Ni-Ti-Cu, Cu-Al-Mn, Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al e outras.

10.9.2 Transformação martensítica não termoelástica

A transformação martensítica não termoelástica ocorre principalmente em ligas ferrosas e caracteriza-se por uma histerese térmica elevada. Conforme mostrado na Fig.10.34, na liga Fe-30Ni (% em peso) a histerese térmica atinge cerca de 400K. Esse comportamento está associado à formação de placas de martensita, que impõem deformação plástica à matriz adjacente. Como consequência, interface martensita/austenita torna-se aprisionada, dificultando o seu movimento reverso durante o aquecimento e tornando a transformação mecanicamente irreversível. Os cristais de martensita nucleiam-se no estado sólido e crescem rapidamente até atingirem seu tamanho final. Entretanto, diferentemente do que ocorre nas transformações termoelásticas, não voltam a crescer nem se contraem reversivelmente com a variação da temperatura. Por essa razão, a reversão da martensita para austenita durante o aquecimento ocorre predominantemente por nucleação e crescimento de austenita no interior da martensita, e não pelo simples movimento reverso da interface original.

Na Fig.10.36 é mostrada a evolução microestrutural da liga Fe-30Ni (% em peso) com a elevação da temperatura, por meio de mapas de fases obtidos por EBSD (*electron backscattered diffraction* – difração de elétrons retroespalhados). As temperaturas M_S e A_S são 168K e 573K, respectivamente. À temperatura ambiente, a microestrutura é constituída de martensita lenticular e austenita não transformada (37%) (Fig.10.36a), que corresponde à microestrutura obtida no resfriamento da liga para 77K. Com o aquecimento, ocorre a transformação da martensita em austenita e observa-se o aumento da fração volumétrica de austenita para 89% a 633K e 100% a 723K.

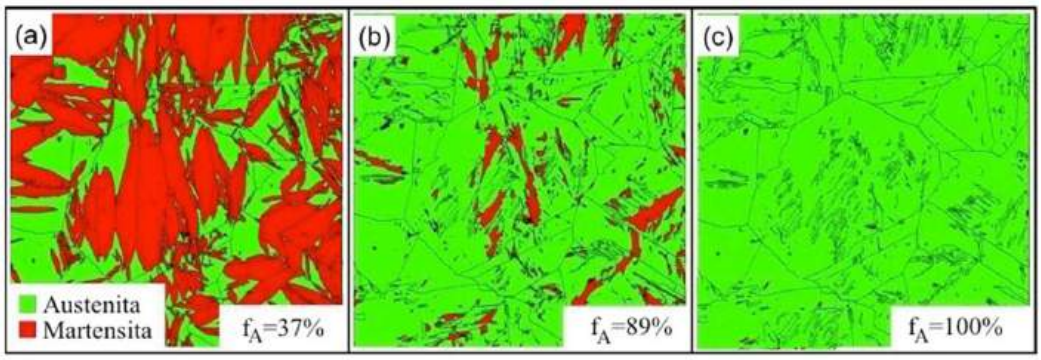


Fig.10.36- Mapas de fases mostrando o progresso da transformação da martensita em austenita na liga na liga Fe-30Ni (% em peso): a) temperatura ambiente; b) 633K; c) 723K. f_A - fração volumétrica de austenita. Adaptada da Ref. 10.28.

10.10 EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

Várias ligas exibem o efeito memória de forma, que é um fenômeno no qual uma amostra deformada a baixa temperatura recuperará sua forma original não deformada quando aquecida

a uma temperatura mais alta. Esse comportamento é uma consequência da transformação martensítica termoelástica (histerese térmica para as ligas com memória de forma é da ordem de 20ºC, Fig.10.34) e da capacidade da fase martensítica sofrer maclação. Dessa forma, ao aplicar uma força externa, o material é deformado plasticamente sem que haja ruptura das ligações entre átomos e, consequentemente, sem ocasionar danos permanentes à sua estrutura. Isso permite que, quando o material for aquecido acima de sua temperatura de transformação, sua fase martensítica seja convertida na fase matriz (usualmente denominada de austenita), a qual apresentará a mesma estrutura que possuía antes do material sofrer qualquer deformação, já que a martensita não foi modificada permanentemente.

Devido à alta simetria da fase matriz, podem coexistir vários planos de hábito durante a transformação de um monocristal da matriz. Um único grão da fase matriz pode transformar-se em uma região contendo várias variantes ou orientações de martensita (variantes do plano de hábito $\{hk\ell\}$), com a mesma estrutura cristalina e que satisfazem a relação de orientação entre matriz e produto. As ligas de Ti-Ni têm 24 variantes de martensita.

No resfriamento abaixo da temperatura M_S, na ausência de tensões aplicadas, a austenita inicia a transformação em várias variantes de martensita. Essa transformação cristalográfica ocorre com autoacomodação, resultando em uma deformação de forma não observável. Como consequência da minimização da energia de deformação durante a transformação martensítica, contornos de maclas são formados separando as variantes martensíticas e eles podem se mover por tensões mecânicas. O processo de autoacomodação pela maclação permite ao material com memória de forma exibir reversibilidade mecânica.

A transformação martensítica e sua transformação reversa são transformações que ocorrem em temperaturas definidas, que variam de acordo com a composição química e a história termomecânica da liga.

Para exemplificar, considere a martensita maclada formada por resfriamento a temperaturas inferiores a M_F, na ausência de tensões externas aplicadas na fase matriz ou austenita (Fig.10.37). A aplicação de tensões superiores σ_S desencadeia o processo de reorientação dos cristais que compõem a fase martensítica. O processo de reorientação termina quando a tensão se iguala a σ_F. Nesse momento, ocorre o crescimento de variantes favoravelmente orientadas em relação à direção da tensão aplicada, às expensas das demais. Com o movimento dos contornos de maclas que formam a subestrutura, resulta uma única variante de martensita, e a estrutura cristalina do material passa a se encontrar na fase martensítica demaclada. Como a única variante de martensita é termodinamicamente estável a $T<A_S$, no descarregamento ocorre somente a recuperação da pequena deformação elástica,

deixando o material com uma grande deformação residual. A transformação reversa, de martensita demaclada em austenita, ocorre pelo aquecimento do material a temperaturas superiores à A_F, criando o efeito memória de forma.

A deformação sofrida pelo material deve ser menor ou igual à máxima deformação recuperável da liga, pois deformações maiores fazem com que o material não possa recuperar totalmente sua forma original (Fig.10.38).

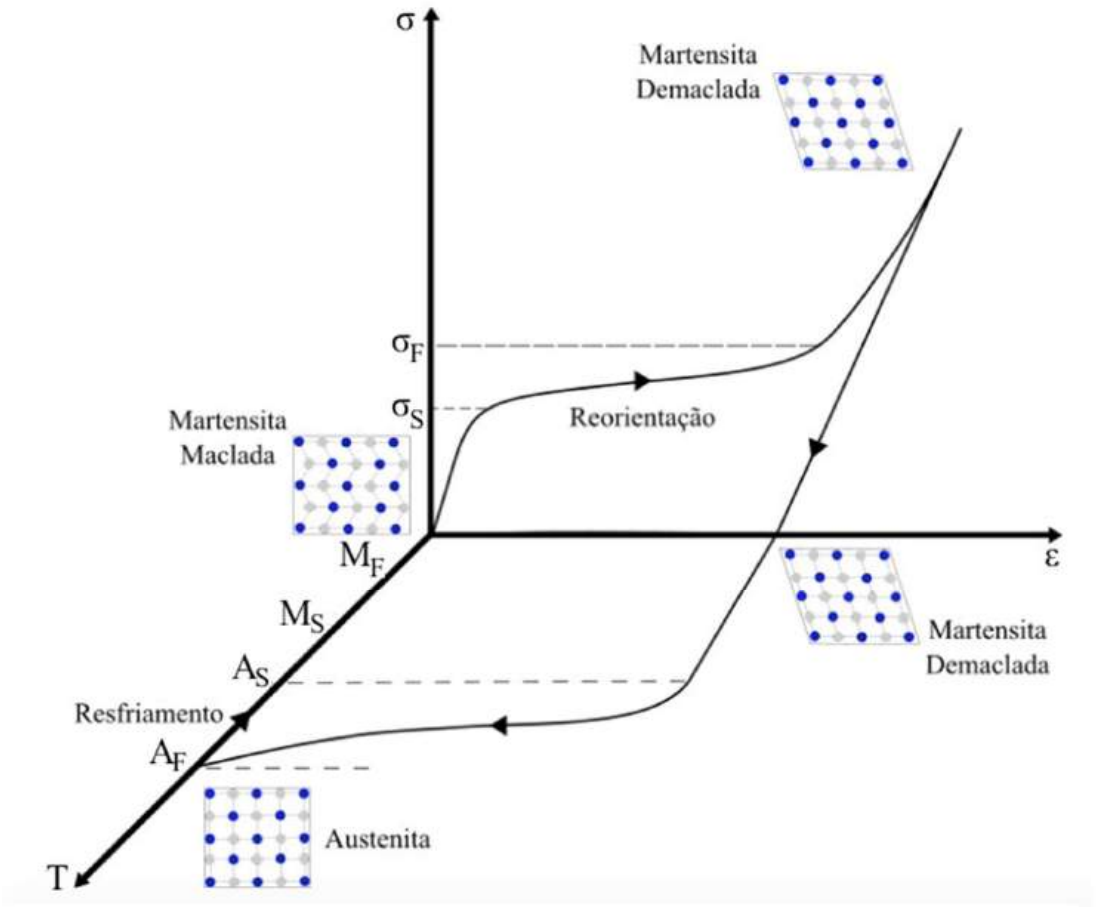


Fig.10.37- Ilustração do fenômeno do efeito memória de forma: diagrama tensão-deformação-temperatura. Adaptada da Ref. 10.29.

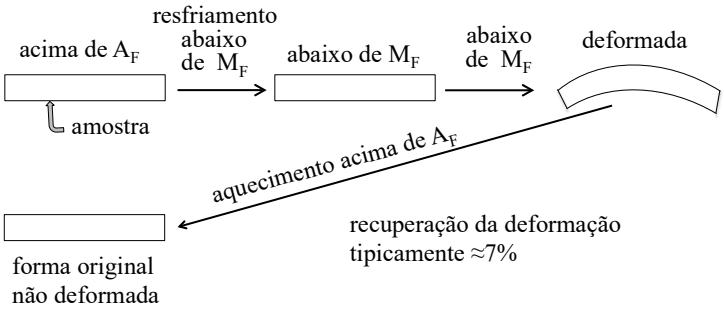


Fig.10.38- Ilustração do efeito memória de forma.

Embora uma variedade relativamente grande de ligas exibe o efeito memória de forma, somente aquelas que podem recuperar a deformação têm interesse comercial. A principais ligas comerciais são as ligas Ti-Ni e ligas com base em Cu, tais como: Cu-Zn-Al e Cu-Al-Ni.

A liga de Ni-Ti é utilizada na área da saúde na produção de *stents* para pacientes cardíacos, implantes de prótese do fêmur e quadril, aparelhos ortodônticos etc. As ligas com memória de forma também são utilizadas em antenas de satélite e em unidades de microssistemas de robôs industriais como sensores e atuadores.

As ligas com memória de forma exibem duas propriedades características: o efeito memória de forma e **pseudoelasticidade**. A pseudoelasticidade caracteriza-se como a capacidade do material de recuperar deformações resultantes de transformações martensíticas induzidas por tensão. O comportamento pseudoelástico não é desencadeado por mudanças de temperatura, sendo função somente da tensão aplicada. Quando a liga é submetida a uma tensão, a austenita se torna instável e o processo transformação martensítica tem início (transformação martensítica induzida por tensão) e resulta em uma deformação macroscópica do material. Durante o descarregamento o material retorna à fase austenítica, recuperando a sua forma, desde que seja deformado em uma temperatura maior que A_F (temperatura final de formação da fase austenita.

REFERÊNCIAS

10.1- Binary Alloy Phase Diagrams, vol.1, edited by T. B. Massalski. ASM International, 1990.

10.2- H. K. D. H. Bhadeshia and R. W. K. Honeycombe, Steels: Microstructure and Properties. Elsevier, 4th edition, 2017.

10.3- H. K. D. H. Bhadeshia, Geometry of Crystals, Polycrystals and Phase Transformations. Taylor & Francis Group, 2018.

10.4- A. K. Sinha, Physical Metallurgy Handbook. McGraw-Hill, 2003.

10.5- David A. Porter et al., Phase Transformations in Metals and Alloys. Taylor & Francis Group, 2009.

10.6- C. H. Shih et al., Some Characteristics of the Isothermal Martensitic Transformation. Journal of Metals, (1955)183-187.

10.7- M. K. Korenko, Martensitic Transformations in High Magnetic Fields. D.Sc. Thesis, MIT, Cambridge, Massachusetts, 1973.

10.8- A. R. Entwisle, The Kinetics of Martensite Formation in Steel. Metallurgical

Transactions, 2(1971)2395.

10.9- M. Cohen, The strengthening of steel. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 224(1962)638–657.

10.10- R. Abbaschian, L. Abbaschian and R. E. Reed-Hill, Physical Metallurgy Principles. 4th edition, Cengage Learning, 2009.

10.11- W. D. Kingery et al., Introductions to Ceramics. John Wiley & Sons, Inc, 1960.

10.12- P. M. Kelly, Crystallography of martensite transformations in steels. In: Phase Transformation in Steels, V.2, edited by E. Pereloma and D. V. Edmonds. Woodhead Publishing Limited, 2012.

10.13- Z. Nishiyama, Martensitic Transformation. Academic Press, 1978.

10.14- H. K. D. H. Bhadeshia, S. Kundu, and H. Abreu, Mathematics of crystallographic texture in martensitic and related transformations. In: Proceedings of the International Conference on Microstructure and Texture in Steels and Other Materials, 2008, Jamshedpur, India. HALDAR, D. B. A.; SUWAS, S.; BHATTACHARJEE, D. (editors) Springer, 2009.

10.15- T. Maki, Morphology and substructure of martensite in steels. In: Phase transformation in steels, V.2, edited by Elena Pereloma and David V. Edmonds. Woodhead Publishing Limited, 2012.

10.16- G. Krauss, Steels: Processing, Structure and Performance. 2nd edition, ASM International, 2015.

10.17- G. R. Speich and W. C. Leslie, Tempering of steel. Metallurgical Transactions, 3(1972)1043–1054.

10.18- A. Shibata et al., Substructures of lenticular martensites with different martensite start temperatures in ferrous alloys. Acta Materialia, 57(2009)483-492.

10.19- R. L. Patterson and C. M. Wayman, The crystallography and growth of partially-twinned martensite plates in Fe-Ni alloys. Acta Metallurgica, 14(1966)347–369.

10.20- A. Shibata et al., The Origin of Midrib in Lenticular Martensite. Materials Transactions, 49(2008)1242-1248.

10.21-C. Liu et al., A new empirical formula for the calculation of M_S temperatures in pure iron and super-low carbon alloy steels. Journal of Materials Processing Technology, 113(2001)556-562.

10.22- W. Steven and A. G. Haynes, The temperature of formation of martensite and bainite in low alloy steels. Journal of the Iron and Steel Institute, 183(1956)349–359.

10.23- S. S. Souza et al., Austenitizing Temperature and Cooling Rate Effects on the Martensitic Transformation in a Microalloyed-Steel. Materials Research, 23(2020).

10.24- G. B. Olson and M. Cohen, A general mechanism of martensitic nucleation, parts I-III. Metallurgical Transactions A, 7A(1976)1897-1923.
10.25- C. L. Magee, The nucleation of martensite, in Phase Transformations, edited by H. I. Aaronson and V. F. Zackay. ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 1970, p.115–156.
10.26- L. Kaufman and M. Cohen, Thermodynamics and kinetics of martensitic transformation. Progress in Metal Physics, 7(1958)165–246.
10.27- T. Maki et al., Thermoelastic Martensite in a Ausaged Fe-Ni-Ti-Co Alloy. Scripta Materialia, 18(1984)1105-1109.
10.28- N. Nakada, Direct Observation of Martensitic Reversion from Lenticular Martensite to Austenite in Fe-Ni alloy. Materials Letters, 187(2017)166-169.
10.29- P. K. Kumar and D. C. Lagoudas, Introduction to Shape Memory Alloys, in Shape Memory Alloys, V.1, edited by D. C. Lagoudas. Springer, 2008, pp.1-51.

EXERCÍCIOS

10.1) A fase martensita não aparece no diagrama de fases Fe-Fe_3C. Explique por que isto ocorre e como um aço com 0,8% em peso de C pode ser completamente convertido em martensita.

10.2) Usando a equação de Steven e Haynes (equação 10.11) calcule M_S para um aço com 0,8% em peso de C e para o aço 4340 (0,42C-1,79Ni-0,8Cr-0,33Mo-0,78Mn, em % em peso). O que você conclui sobre o efeito dos elementos de liga substitucionais e do carbono na temperatura M_S? Compare os resultados calculados pela fórmula com a temperatura M_S experimental destes aços (0,8% em peso de C: $M_S \approx 220^oC$; 4340: $M_S \approx 320^oC$). Com base apenas nestes dois resultados o que se pode afirmar sobre a utilidade da fórmula?

10.3) Cite três fatos experimentais que fundamentam a afirmativa de que na transformação martensítica não ocorre difusão, ou seja, a transformação é adifusional?

10.4) Dê três características essenciais de uma transformação martensítica? Defina um experimento para que cada uma dessas características possa ser medida.

10.5) Desenhe um diagrama para ilustrar o modelo de deformação homogênea de Bain para a

transformação martensítica: FCC→CCC. Calcule o máximo movimento experimentado pelos átomos durante a transformação. Considere que para a austenita a_γ=3,56Å, ferrita a_α=2,86Å e para a martensita $c_{\alpha'}/a_{\alpha'}$=1,1.

10.6) a) Explique por qual razão o plano de hábito da martensita muda em função do conteúdo de C e Ni nas ligas Fe-C e Fe-Ni, respectivamente. b) Que fatores influenciam a retenção de austenita nessas ligas? Use a Ref. 10.5.

10.7) Nos estágios iniciais da transformação, as placas de martensita geralmente crescem livremente até encontrar os contornos de grãos austeníticos ou outra placa de martensita. A energia de deformação por unidade de volume da martensita de espessura **c** e comprimento **r** é dada por: $E = \frac{c}{r}\mu\left(s^2 + \delta^2\right)$, onde a componente de cisalhamento da mudança de forma é s=0,25 e a componente de dilatação é δ=0,05. O módulo de cisalhamento é μ=5x10^{10}Pa. Calcule a espessura das placas de martensita que se formam abaixo da temperatura M_S em dois aços com tamanho de grão de 30 e 100μm. A energia livre de Gibbs para a transformação martensítica na temperatura M_S é em torno de -1000J/mol e o volume molar é 7x10^{-6}m^3/mol.

10.8) a) Use o diagrama de energia em função da composição para ilustrar a força motriz para a transformação martensítica da liga Fe-Ni para T=M_S. b) Mostre como essa força motriz pode ser estimada se o sub-resfriamento puder ser determinado (T_0-M_S). c) Explique por que a força motriz para a nucleação da martensita na temperatura M_S é independente da concentração de carbono em aços Fe-C.

10.9) A energia livre de Gibbs de formação de um embrião/núcleo de martensita (nucleação homogênea), que tem a forma de um esferoide oblato de raio **r** e semiespessura **c**, é dada por:

$$\Delta G = -\frac{4\pi}{3} r^2 c \left|\Delta G_V\right| + \frac{4\pi}{3} r^2 c\, \Delta G_\varepsilon + 2\pi r^2 \gamma$$

onde ΔG_V é energia livre de Gibbs por unidade de volume da transformação austenita-martensita, ΔG_ε é a energia de deformação elástica (ΔG_ε=Ac/r, onde A é uma constante) e γ é a energia de superfície. Obtenha expressões para a energia livre de Gibbs de ativação ΔG* e as dimensões do núcleo crítico: r* e c*. Calcule essas grandezas supondo ΔG_V=-180MJ/m^3, A=3GPa e γ=18mJ/m^2. Compare o valor de ΔG* calculado com o valor da energia térmica k_BT (k_B=1,38x10^{-23}J/K é a constante de Boltzmann) a 700K e mostre que a nucleação

homogênea da martensita por flutuação térmica não é possível.

10.10) Descreva e compare macla de deformação, macla de recozimento e transformação martensita. Comente em cada caso sobre a natureza de qualquer mudança de forma permanente, as componentes da deformação associadas com a deformação de forma e se existem quaisquer mudanças na orientação cristalográfica, estrutura cristalina ou densidade.

10.11) Explique: a) porque uma liga com memória de forma tende a perder sua reversibilidade após muitos ciclos; b) porque existe um limite na quantidade de deformação reversível em um dado ciclo.

10.12) Um cristal cúbico compacto contém duas variantes de macla interceptando-se, com os elementos de maclação $(1\,1\,1)[1\,1\,\bar{2}]$ e $(1\,1\,\bar{1})[1\,1\,2]$. Determine a direção da linha que fica invariante às duas deformações.

10.13) Quando a transformação martensítica ocorre, uma mudança drástica da forma externa da amostra não é observada em escala macroscópica. Explique.

10.14) Explique por que interfaces entre a martensita e austenita podem somente conter um conjunto de discordâncias glísseis. Por que essas discordâncias interfaciais devem estar ao longo de uma linha invariante na interface?

Capítulo 11. Transformações de Fases em Aços

11.1 INTRODUÇÃO

Os aços são ligas Fe-C, com teor ou concentração de carbono entre 0,008 e 2,0% em peso, e podem conter elementos de liga, tais como Nb, V, Mo, Cr e Ti, adicionados propositalmente em função das propriedades físicas e mecânicas desejadas. Além desses elementos, estão presentes elementos químicos residuais provenientes do processo de fabricação, como S, P e Cu, que podem exercer efeitos deletérios sobre as propriedades mecânicas. A microestrutura dos aços consiste em um arranjo espacial de agregados de diferentes fases, cujos tamanho, forma, distribuição, composição e estrutura cristalina controlam essencialmente as propriedades finais do material, incluindo dureza, resistência mecânica, ductilidade, tenacidade e resistência à fluência. O aço é a mais versátil entre as ligas industriais, pois pode apresentar uma ampla variedade de microestruturas, com diferentes combinações de resistência mecânica e tenacidade.

Ao estudar as transformações de fases em aços, é útil descrever o comportamento do Fe puro, depois a liga Fe-C e finalmente as muitas complexidades que surgem quando mais solutos são adicionados às ligas Fe-C-X.

Neste capítulo serão estudadas as transformações fases em condições de equilíbrio e fora das condições de equilíbrio termodinâmico. As transformações de fases em condições de equilíbrio, descritas pelos diagramas de fases, ocorrem quando as variações de temperaturas são muito lentas, de modo que a movimentação atômica por difusão permite que as fases atinjam a composição de equilíbrio relativa a cada temperatura. Em condições fora do equilíbrio, que é a prática, o fator tempo passa a ser uma variável importante e as transformações de fases são descritas pelos diagramas TTT (Transformação-Tempo-Temperatura) e TRC (Transformação no Resfriamento Contínuo), podendo ocorrer a formação de fases metaestáveis.

11.2 CONCEITOS GERAIS

11.2.1 Alotropia do ferro

Somente três alótropos do Fe ocorrem na natureza, como mostrado no diagrama de fases do Fe puro (Fig.11.1). Quando o Fe puro se solidifica no resfriamento de sua temperatura de fusão a 1538ºC, à pressão de 1atm, ele assume a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC – parâmetro do retículo de ≈2,89Å), denominada de Fe(δ), que é estável entre aproximadamente

1538 e 1394ºC. Posterior resfriamento entre aproximadamente 1394 e 912ºC, o Fe tem a estrutura cúbica de face centrada (CFC – parâmetro do retículo de ≈3,57Å), chamada de Fe(γ). Abaixo de aproximadamente 912ºC, o Fe tem novamente a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC – parâmetro do retículo à temperatura ambiente aproximadamente igual a 2,86Å), chamada de Fe(α). Na Fig.11.1, o ponto triplo, onde os três contornos se interceptam, representa um equilíbrio entre as três fases Fe(α), Fe(γ) e Fe(ε). Para o ferro puro, a fase hexagonal compacta, Fe(ε), é estável somente a altas pressões, consistente com sua alta densidade.

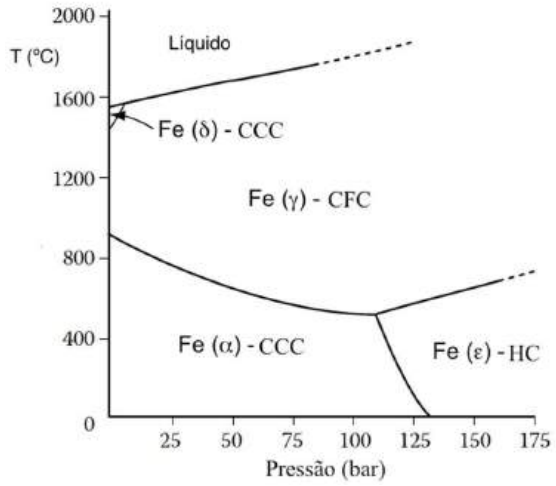


Fig.11.1- Diagrama de fases do Fe a pressões relativamente altas. Adaptada da Ref. 11.1.

Quando a pressão aumenta, a temperatura de transição Fe(α)→Fe(γ) diminui, enquanto a temperatura de transição Fe(γ)→Fe(δ) aumenta. Como a estrutura cristalina do Fe(γ) é mais compacta, ela resiste à pressão mais que o Fe(α) e Fe(δ), que têm estrutura cristalina mais aberta ou menos densa. Isso explica o aumento da área de estabilização do Fe(γ) com o aumento da pressão.

A ferrita, Fe(α), é ferromagnética até a temperatura de 768ºC (temperatura de Curie) e torna-se paramagnética acima de 768ºC. A ferrita é a fase menos densa dos alótropos do Fe. Na Fig.11.2 são mostradas as mudanças de fases em um gráfico do volume molar do Fe como uma função da temperatura. Nota-se que a transformação Fe(α)→Fe(γ) é acompanhada por uma redução do volume molar de aproximadamente 1 a 3%.

11.2.2 Aços

Os aços são definidos principalmente pela composição química, pois eles são ligas compostas de ferro, de pequenas quantidades de carbono e outros elementos. Os aços carbono

são tradicionalmente especificados pelo conteúdo de carbono, do negligenciável até cerca de 2% em peso de C. Acima de 2% em peso de C a liga é denominada de **ferro fundido**.

Com base na composição química, os aços podem ser agrupados em três categorias principais: aços carbono, aços de baixa liga e aços de alta liga. Os aços carbono, contendo menos que 1,65Mn, 0,6Si, 0,6Cu, 0,05S, 0,04P (em % em peso) e com o teor total dos outros elementos não excedendo 2% em peso, são geralmente agrupados em: aços de alto carbono ($\%W_C>0,5$); médio carbono ($0,2<\%W_C<0,49$); baixo carbono ($0,05\%<\%W_C<0,19$); ultrabaixo carbono ($\%W_C<0,05$), onde ($\%W_C$ é a % em peso de C).

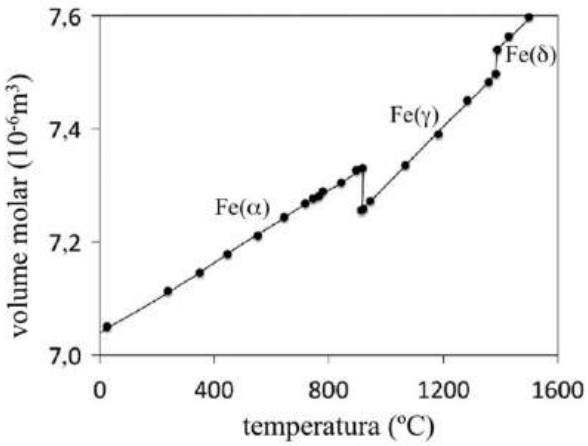


Fig.11.2- Volume molar do Fe puro como uma função da temperatura. Adaptada da Ref. 11.2.

Os aços de baixa liga contêm elementos de liga (Cr, Ni, Mn, V, Mo etc.) em teores totais menores que 5% em peso. Aços com teores totais de elementos de liga maiores do que 5% em peso são considerados aços de alta liga, como os aços inoxidáveis e vários aços para ferramentas. Cerca de 20 elementos de liga, além do carbono, são utilizados na composição química dos aços com o intuito de melhorar suas propriedades físicas e mecânicas: Mn, Si, Al, Ni, Cr, Co, Mo, V, W, Nb, Ti e outros.

11.2.3 Classificação da evolução microestrutural nos aços: resfriamento e aquecimento

O arranjo atômico no cristal pode ser alterado pela quebra de ligações químicas e rearranjo de átomos em um padrão alternativo: **transformação reconstrutiva** (*reconstructive transformation*) ou deformando homogeneamente o arranjo atômico original gerando uma nova estrutura cristalina: **transformação de cisalhamento** (*shear transformation*) **ou transformação deslocativa** (*displacive transformation*) (Fig.10.4).

No mecanismo de cisalhamento a mudança na estrutura cristalina resulta em uma deformação de forma, que é acomodada por uma combinação de deformações elásticas e

plásticas na matriz vizinha. A fase produto cresce na forma de finas placas para minimizar a energia de deformação. Os átomos são deslocados para suas novas posições em um movimento coordenado. As transformações de cisalhamento podem ocorrer a temperaturas onde a difusão é inconcebível ocorrer na escala de tempo do experimento.

Na transformação reconstrutiva é a difusão de átomos que leva à nova estrutura cristalina e o fluxo de matéria é suficiente para evitar quaisquer componentes de cisalhamento da deformação de forma, resultando somente em efeitos de mudança de volume.

As microestruturas que podem ser geradas no Fe puro podem ser aumentadas consideravelmente pela adição de carbono, mas ainda podem ser classificadas como oriundas de transformações de cisalhamento e reconstrutiva.

Nas **transformações reconstrutivas**, ocorrem a difusão de todos os átomos durante a nucleação e crescimento do produto da decomposição da austenita (solução sólida de C no Fe com estrutura cristalina CFC). Os principais produtos da transformação reconstrutiva da austenita no resfriamento são:

- ✓ Ferrita alotriomórfica (α): é a primeira fase a precipitar quando o aço é resfriado para o campo bifásico ferrita + austenita ($\alpha+\gamma$) (Fig.11.3); ela nucleia e cresce mais prontamente ao longo das superfícies dos contornos de grãos.
- ✓ Ferrita idiomórfica (α_i): nucleia intragranularmente quando o aço é resfriado para o campo bifásico $\alpha+\gamma$.
- ✓ Ferrita massiva: cresce sem a redistribuição substancial de solutos; os poucos grãos que inicialmente nucleiam crescem rapidamente através dos contornos de grãos austeníticos, resultando em grãos ferríticos grandes (origem do termo massivo).
- ✓ Perlita (P): consiste das fases cementita (composto Fe_3C) e ferrita, que crescem cooperativamente; em seções bidimensionais a perlita parece consistir em lamelas alternadas de ferrita e cementita.

No aquecimento tem-se as transformações reconstrutivas:

- ✓ Formação da austenita ou austenitização e recozimento intercrítico.
- ✓ Transformações de revenimento: precipitação de cementita, precipitação de carbonetos de elementos de liga e coalescimento de precipitados.

Nas **transformações de cisalhamento**, as fases crescem na forma de placas finas, minimizando a energia associada com a deformação, que deixa um plano de hábito macroscopicamente sem distorção e sem rotação. Uma importante consequência do mecanismo de cisalhamento é que o produto da transformação é confinado ao grão da fase

matriz. As mais importantes transformações de cisalhamento são:

- ✓ Martensita (α'): a formação da martensita ocorre por nucleação e crescimento sem difusão, ou seja, a transformação martensítica é adifusional; quaisquer solutos na austenita ficam aprisionados dentro da martensita.
- ✓ Bainita (B): se forma a temperaturas mais altas que a martensita, onde os solutos intersticiais são móveis, mas os átomos substitucionais não são móveis. Ocorre a partição de carbono durante a nucleação, mas o crescimento parece ser adifusional.
- ✓ Ferrita acicular (α_a): tem um mecanismo de transformação similar à da bainita, mas as placas de ferrita acicular nucleiam heterogeneamente em pequenas inclusões não metálicas e radiam em muitas diferentes direções desses sítios de nucleação.
- ✓ Ferrita de Widmanstätten (α_W): nucleia e cresce na forma de placas grosseiras que se alongam a uma taxa que é controlada pela difusão de carbono na austenita à frente da interface de transformação.

11.3 TRANSFORMAÇÕES DE FASES NO EQUILÍBRIO

11.3.1 Diagrama de fases Fe-C/Fe-Fe_3C

O controle das transformações entre as estruturas do Fe(γ)-CFC e F(α)-CCC (P=1atm) é uma das mais importantes ferramentas usadas no controle da microestrutura do produto do aço. Quando outros elementos são adicionados aos átomos de Fe, formando uma liga, ocorre uma mudança na estabilidade relativa das diferentes fases. A adição de C ao Fe, por exemplo, causa importantes mudanças na estabilidade relativa das fases do Fe e introduz a possibilidade de formação de novas fases.

Na Fig.11.3 é mostrado o diagrama de fases Fe-Fe_3C (linhas contínuas) e o diagrama de fases Fe-C ou Fe-grafita (linhas tracejadas). O diagrama Fe-Fe_3C não representa uma condição de equilíbrio, mas uma condição metaestável, uma vez que a cementita (Fe_3C) é uma fase metaestável. Termodinamicamente, em condições favoráveis e após tempos suficientemente longos, a cementita pode se decompor em fases mais estáveis: ferro + grafita ($Fe_3C \rightarrow 3Fe+C$). Entretando, uma vez formada, a cementita pode permanecer por tempos muitos longos, sendo considerada, para fins práticos uma fase estável.

Como a formação de grafita nos aços é difícil, o diagrama de fases Fe-Fe_3C é mais pertinente para entender o processamento e tratamentos térmicos aplicados aos aços. Nos **ferros fundidos** (teor de C > 2% em peso), o alto teor de C e a usual adição de Si em altos teores promovem a formação de grafita e o estudo dos ferros fundidos é normalmente

baseado no diagrama de fases Fe-grafita ou Fe-C.

Nos diagramas de fases da Fig.11.3, a composição de carbono se estende até 6,67% em peso de C, que é a composição da cementita (Fe_3C). Desde que os aços e ferros fundidos têm teores de carbono menores que 6,67% em peso de C, o restante do diagrama, para teores de carbono entre 6,67 e 100% em peso, não tem interesse na engenharia.

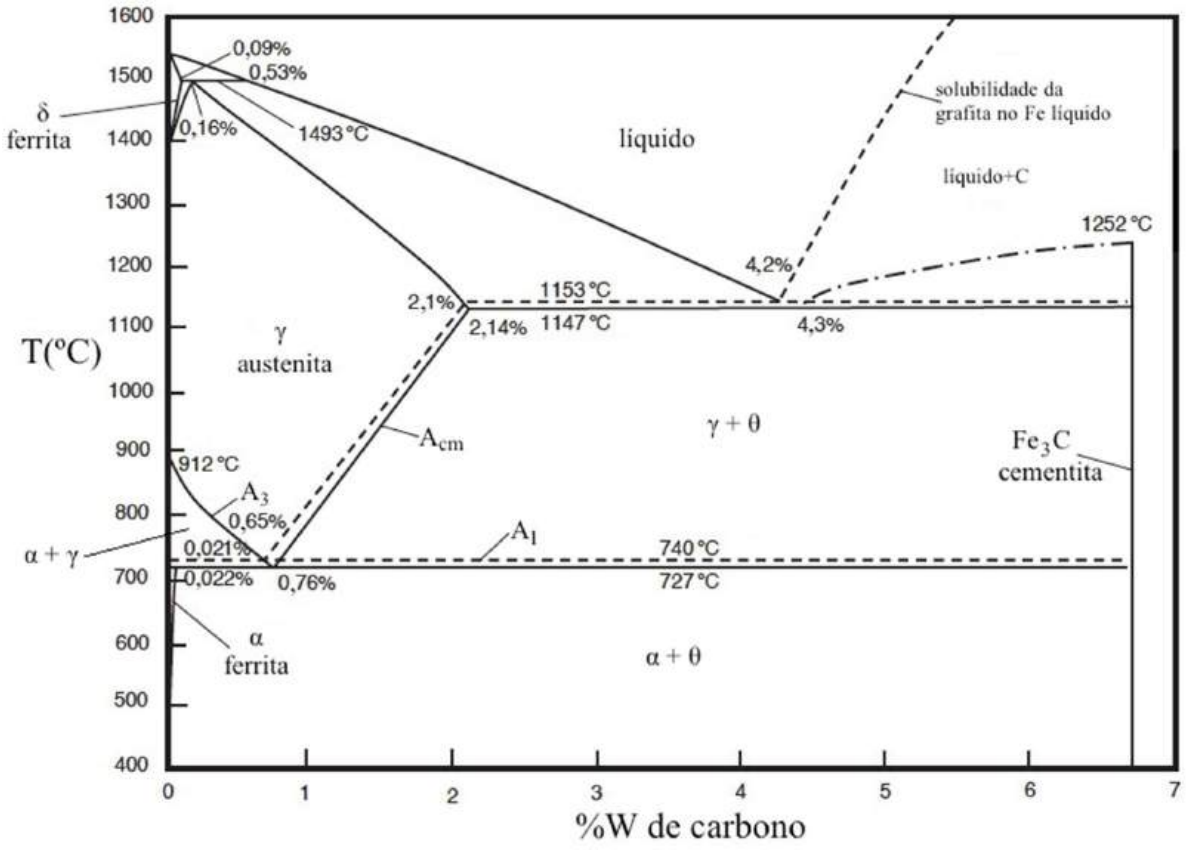


Fig.11.3- Diagramas de fases Fe-Fe_3C (linha contínua) e Fe-C (linha tracejada). Fe_3C = θ. %W - % em peso. Adaptada da Ref. 11.3.

O carbono forma uma série de soluções sólidas com o ferro, como indicado nos campos de fases monofásicos mostrados na Fig.11.3: ferrita-α, austenita-γ e ferrita-δ. Contudo, a solubilidade do carbono no ferro é limitada. Na ferrita (estrutura cristalina CCC), a solubilidade máxima de carbono é muito pequena, aproximadamente 0,022% em peso a 727ºC e à temperatura ambiente a solubilidade é extremamente pequena: ≈0,008%. Na austenita (estrutura cristalina CFC), a solubilidade do carbono máxima é ≈2,14% em peso a 1147ºC. A solubilidade do carbono na austenita é aproximadamente 100 vezes maior que na ferrita. O diagrama Fe-Fe_3C evidencia que o carbono à temperatura ambiente está essencialmente na cementita (Fe_3C=θ), que tem estrutura cristalina ortorrômbica e 6,67% em peso de C.

O diagrama Fe-Fe_3C apresenta três transformações invariantes: peritética, eutética e eutetoide. Nas equações: $\%W_C$ é % em peso de C e $Fe_3C=\theta$.

- ✓ A transformação peritética ocorre a 1493ºC:

$$\ell(0{,}53\%W_C)+\delta(0{,}09\%W_C)\underset{\text{aquecimento}}{\overset{\text{resfriamento}}{\rightleftarrows}}\gamma(0{,}16\%W_C)$$

- ✓ A transformação eutética ocorre a 1147ºC e a mistura das fases oriunda da transformação é denominada de **ledeburita**:

$$\ell(4{,}3\%W_C)\underset{\text{aquecimento}}{\overset{\text{resfriamento}}{\rightleftarrows}}\gamma(2{,}14\%W_C)+\theta(6{,}67\%W_C)$$

- ✓ A transformação eutetoide ocorre a 727ºC e a mistura das fases oriunda da transformação é denominada de **perlita**:

$$\gamma(0{,}76\%W_C)\underset{\text{aquecimento}}{\overset{\text{resfriamento}}{\rightleftarrows}}\alpha(0{,}022\%W_C)+\theta(6{,}67\%W_C)$$

11.3.2 Temperatura críticas

Como indicado na Fig.11.3, existem três temperaturas de transformações, frequentemente denominadas como temperaturas críticas, que são importantes nas transformações de fases em aços. A **temperatura A_1** é a temperatura eutetoide (727ºC), que é a curva de contorno entre o campo $\alpha+\theta$ e o campo $\alpha+\gamma$ ou $\gamma+\theta$. A **temperatura A_3** é a temperatura de início de transformação da austenita em ferrita e para o Fe puro seu valor é ≈912ºC. A linha A_3 representa o contorno entre os campos $\alpha+\gamma$ e γ. Similarmente, a **linha A_{cm}** é o contorno entre os campos γ e $\gamma+\theta$. Algumas vezes A_1, A_3 e A_{cm} são escritas como Ae_1, Ae_3 e Ae_{cm}, respectivamente (**e**=equilíbrio).

As temperaturas críticas são sensíveis à composição química e às taxas de aquecimento e resfriamento. Rápido aquecimento possibilita menos tempo para a difusão e tende aumentar as temperaturas críticas acima daquelas associadas ao equilíbrio. Por outro lado, rápido resfriamento tende a abaixar as temperaturas críticas. O efeito da taxa de aquecimento ou resfriamento é caracterizado por um novo conjunto de temperaturas críticas designadas por Ac (Ac_1, Ac_3 e Ac_{cm} para aquecimento) e Ar (Ar_1, Ar_3 e Ar_{cm} para resfriamento). A terminologia vem do francês: Ac para *chauffant* (aquecimento) e Ar para *refroidissant* (resfriamento). Essas temperaturas críticas são mostradas esquematicamente na Fig.11.4.

Normalmente, as temperaturas críticas para um dado aço são determinadas experimentalmente por análise térmica, dilatometria e outras técnicas. Adicionalmente, algumas fórmulas empíricas que expressam os efeitos de elementos de liga sobre as temperaturas críticas têm sido obtidas por análise de regressão de uma grande quantidade de

dados experimentais.

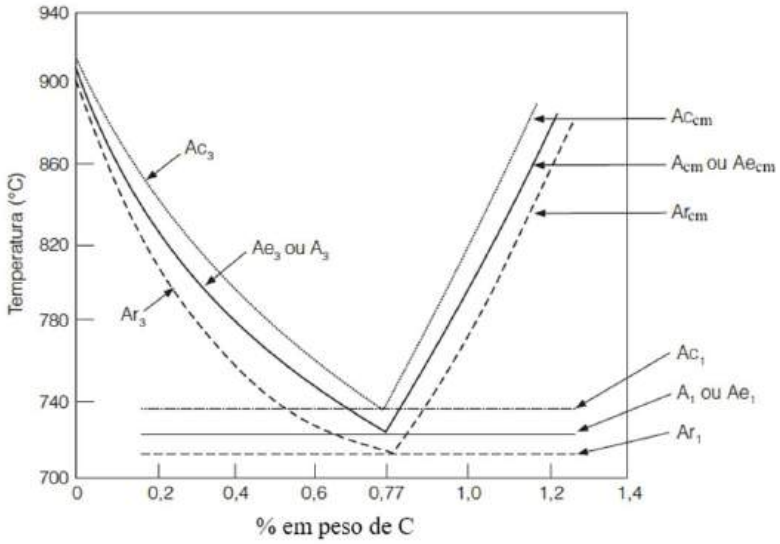


Fig.11.4- Temperaturas críticas no resfriamento (Ar), aquecimento (Ac) e equilíbrio (A) em aços. Taxa de aquecimento e resfriamento de 0,125ºC/min. Adaptada da Ref. 11.4.

11.3.3 Microestruturas previstas pelo diagrama Fe-Fe_3C

Dependendo do conteúdo de carbono (%C - % em peso de C), os aços são denominados de eutetoide (%C=0,76), hipoeutetoide (%C<0,76) e hipereutetoide (0,76<%C<2,14).

Quando o **aço eutetoide** é aquecido a uma dada temperatura de austenitização e mantido nela por um período suficiente, a sua microestrutura torna-se austenita homogênea (ponto K da Fig.11.5). Sob um resfriamento lento, em condições próximas do equilíbrio, a microestrutura mantém-se austenítica até uma temperatura imediatamente acima da temperatura eutetoide A_1 (ponto K_1 da Fig.11.5). Na temperatura eutetoide, a austenita transforma-se em perlita, que uma mistura de ferrita e cementita, as quais, estando incorporadas na perlita, são chamadas de ferrita eutetoide e cementita eutetoide. A uma temperatura imediatamente abaixo da eutetoide, ponto K_2 da Fig.11.5, a microestrutura é somente perlita.

Na Fig.11.6 é mostrada a microestrutura de um aço eutetoide. A perlita não é uma fase, é uma mistura de ferrita (α) e cementita ($Fe_3C=\theta$), ou seja, um constituinte. A perlita se forma pelo crescimento cooperativo de ferrita e cementita e, em seções bidimensionais, a perlita parece consistir em lamelas alternadas dessas fases. As quantidades ou frações em massa das fases presentes na perlita podem ser determinadas pela regra da alavanca na temperatura A_1:

$$f_\alpha^{eut} = \frac{6,67-0,76}{6,67-0,022} = 0,89 \quad \text{e} \quad f_\theta^{eut} = 0,11$$

onde f_α^{eut} e f_θ^{eut} são as frações em massa de ferrita e cementita na perlita, respectivamente.

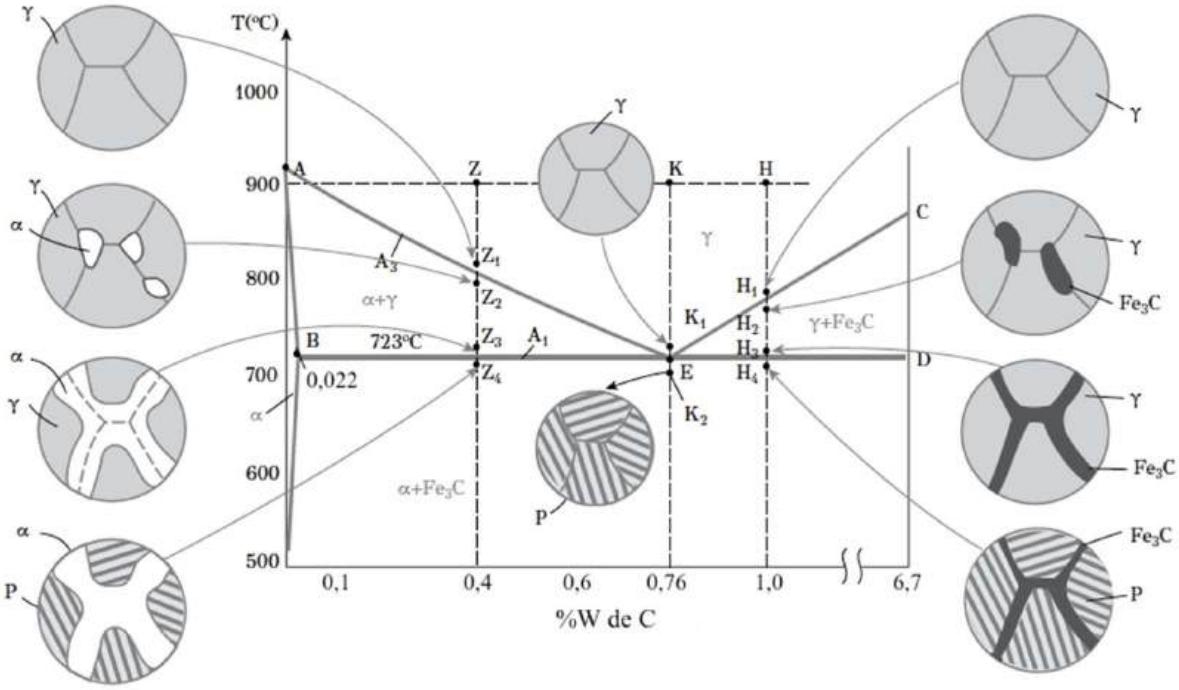


Fig.11.5- Seção do diagrama Fe-Fe_3C com as respectivas microestruturas esquemáticas durante o resfriamento de equilíbrio de aços eutetoide, hipoeutetoide e hipereutetoide. %W de C - % em peso de C. Adaptada da Ref. 11.5.



Fig.11.6- Perlita lamelar em um aço eutetoide. Ref. 11.6

Considere um **aço hipoeutetoide** com 0,4% em peso de C e resfriado lentamente de 900ºC (ponto Z na Fig.11.5). No ponto Z_1, acima da temperatura A_3, o aço é 100% austenita. No resfriamento lento, abaixo de A_3 a austenita transforma-se em ferrita, como mostrado esquematicamente no ponto Z_2. A nucleação da ferrita ocorre nos contornos de grãos da austenita. Durante o resfriamento do ponto Z_2 para o ponto Z_3, dentro do campo bifásico $\alpha+\gamma$, a quantidade da ferrita aumenta, enquanto a austenita remanescente é enriquecida em carbono. O conteúdo de carbono na austenita segue a linha AE do diagrama de fases da Fig.11.5 e o

enriquecimento da austenita em carbono é devido a rejeição, por difusão, desse soluto para austenita com o crescimento da ferrita (solubilidade do C na ferrita é muito menor do que na austenita). A uma temperatura imediatamente acima de A_1 (ponto Z_3), a microestrutura consiste em ferrita e austenita com composição eutetoide (ponto E). No ponto Z_3, as frações em massa das fases são:

$$f_\alpha^{pro} = \frac{0,76-0,4}{0,76-0,022} = 0,49 \quad \text{e} \quad f_\gamma = 0,51$$

onde f_α^{pro} e f_γ são as frações em massa de ferrita proeutetoide ou primária (formada antes da transformação eutetoide) e austenita, respectivamente.

No posterior resfriamento lento para uma temperatura imediatamente abaixo de A_1, ponto Z_4, a austenita remanescente com composição eutetoide se transforma em perlita. A microestrutura no ponto Z_4 é constituída de 49% de ferrita proeutetoide e 51% de perlita. Os aços hipoeutetoides são caracterizados pela microestrutura ferrita + perlita. Na Fig.11.7 são mostradas as microestruturas de dois aços hipoeutetoides com diferentes concentrações de carbono e observa-se que o aumento da % em peso de C resulta em uma maior quantidade de perlita na microestrutura final.

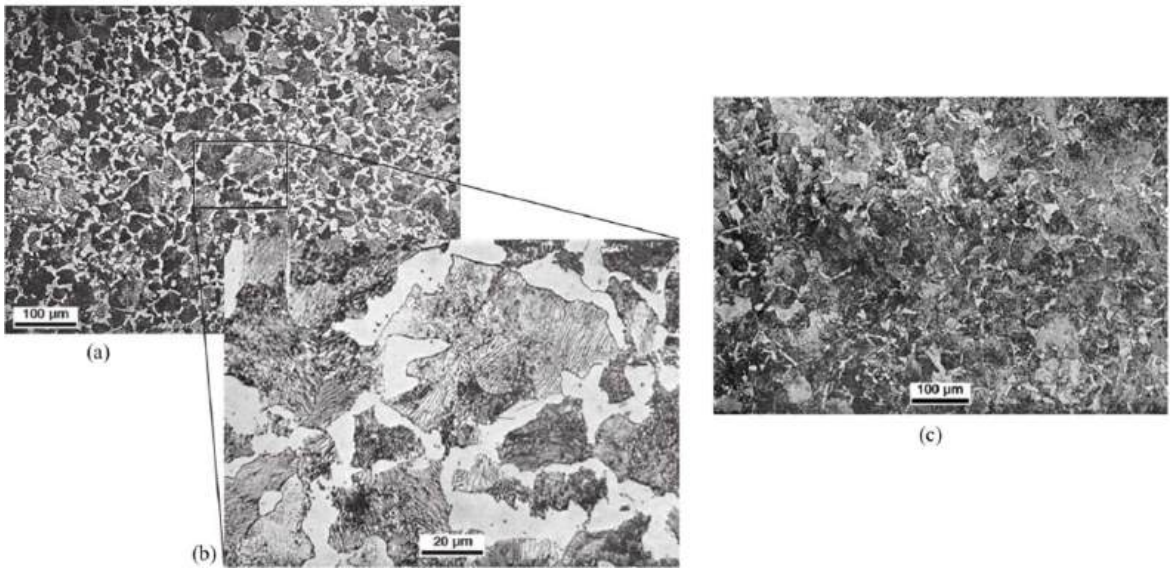


Fig.11.7- Aços hipoeutetoides resfriados lentamente do campo austenítico: a) 0,5% em peso de C; b) região ampliada; c) 0,7% em peso de C. Ferrita proeutetoide formada nos contornos de grãos (regiões claras). Ref. 11.7.

Seja o resfriamento lento de um **aço hipereutetoide** com 1,0% em peso de C a partir de 900ºC (ponto H na Fig.11.5). Até o ponto H_1, a microestrutura do aço é austenítica e, durante o resfriamento abaixo da temperatura A_{cm} (linha CE), ocorre a precipitação da cementita (denominada cementita proeutetoide ou primária) nos contornos de grãos da austenita, como

esquematizado na Fig.11.5 no ponto H_2. Durante o resfriamento lento do ponto H_2 até H_3, (campo bifásico $\gamma+\theta$) a quantidade de cementita aumenta e a concentração de carbono na austenita remanescente diminui, seguindo a linha CE do diagrama de fases da Fig.11.5. A uma temperatura imediatamente acima de A_1 (ponto H_3) a microestrutura consiste em cementita e austenita com composição eutetoide (ponto E). No ponto H_3, as frações em massa das fases são:

$$f_\theta^{pro} = \frac{1-0,76}{6,67-0,76} = 0,04 \quad \text{e} \quad f_\gamma = 0,96$$

onde f_θ^{pro} e f_γ são as frações em massa de cementita proeutetoide ou primária (formada antes da transformação eutetoide) e austenita, respectivamente.

No posterior resfriamento lento para uma temperatura imediatamente abaixo de A_1, ponto H_4, a austenita remanescente com composição eutetoide se transforma em perlita. A microestrutura no ponto H_4 é constituída de 4% de cementita proeutetoide e 96% de perlita. Os aços hipereutetoides são caracterizados pela microestrutura cementita + perlita (Fig.11.8).

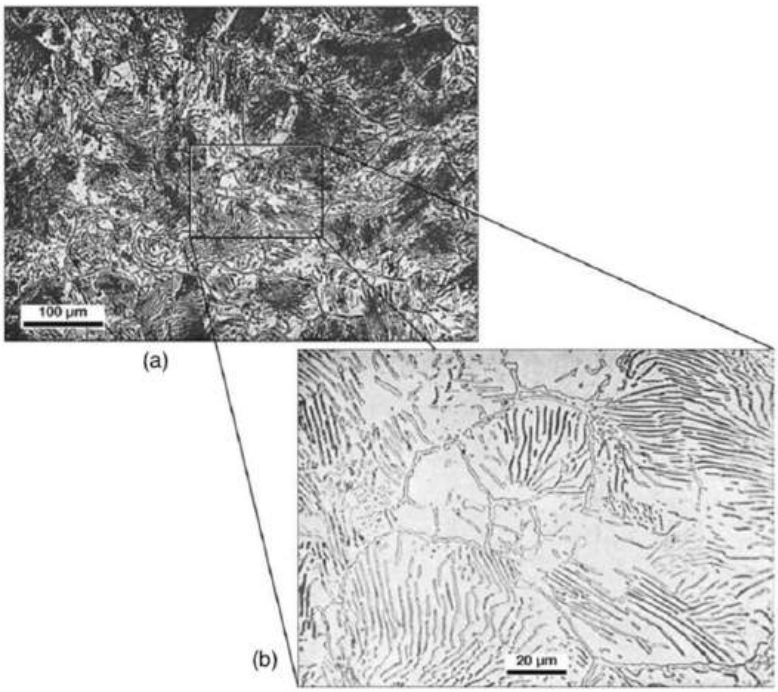


Fig.11.8- a) Rede de cementita em um aço hipereutetoide resfriado lentamente do campo austenítico; b) região ampliada. Ref. 11.7.

11.3.4 Solubilidade do carbono na ferrita e na austenita

A principal diferença entre as estruturas da ferrita e austenita nos aços, bem como entre as fases correspondentes às estruturas no ferro puro, é a introdução de átomos de carbono. Os raios atômicos do Fe e do C são 1,28Å e 0,77Å (1Å=10^{-10}m), respectivamente. Existem dois

tipos de vazios ou interstícios que podem tornar-se sítios para átomos de C nas estruturas CCC e CFC: interstícios octaédricos e tetraédricos. Nas Fig.11.9 e 11.10 são mostrados os sítios octaédricos e tetraédricos nas estruturas CFC e CCC, respectivamente. Um átomo de C tem 6 átomos de Fe vizinhos mais próximos se o sítio é octaédrico e 4 se no sítio tetraédrico.

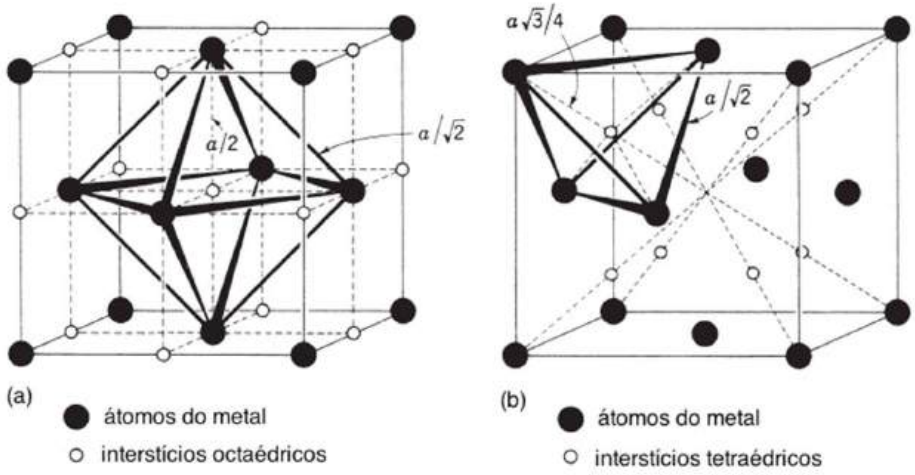


Fig.11.9- Interstícios a) octaédricos e b) tetraédricos na estrutura CFC. Adaptada da Ref. 11.8.

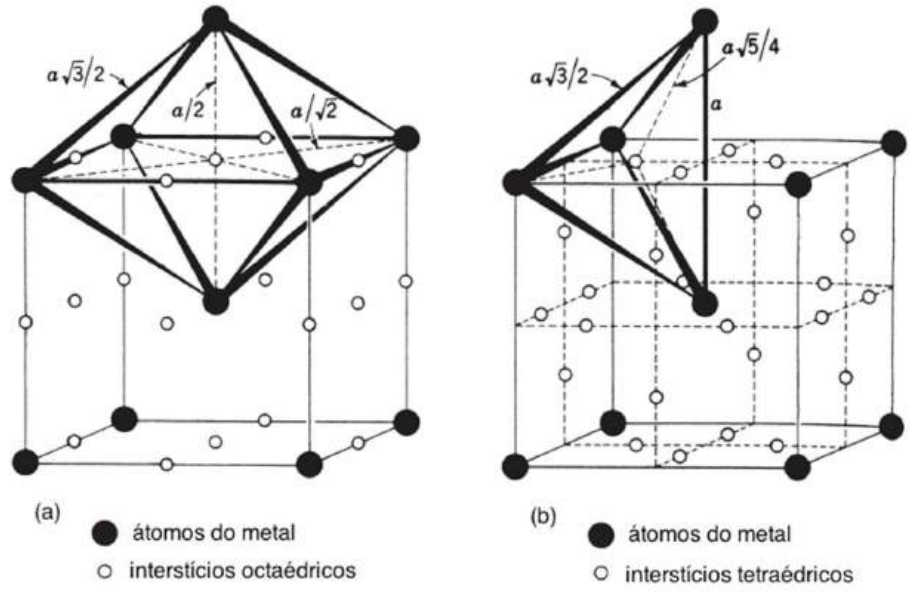


Fig.11.10- Interstícios a) octaédricos e b) tetraédricos na estrutura CCC. Adaptada da Ref. 11.8.

Supondo que os átomos de Fe são esféricos, na austenita o sítio octaédrico poderia acomodar um átomo com raio igual a 0,52Å e o sítio tetraédrico poderia acomodar um átomo com um raio menor e igual a 0,28Å. O raio dos átomos de C é de 0,77Å e eles são, portanto, mais prontamente acomodados nos sítios octaédricos, apesar de alguma expansão do retículo ser requerida.

Na ferrita, os sítios intersticiais são muito menores, o que explica a baixa solubilidade do C na ferrita. O sítio tetraédrico na ferrita poderia acomodar um átomo intersticial com raio de 0,35Å e o sítio octaédrico acomodaria um átomo com raio de 0,19Å. Os sítios octaédricos na ferrita, contudo, não são simétricos (Fig.11.10) e um átomo de carbono iria deslocar somente dois átomos distantes de **a/2** e não aqueles distantes de $\mathbf{a/\sqrt{2}}$. Assim, os átomos de C preferem os sítios octaédricos na ferrita.

11.3.5 Efeito dos elementos de liga

Os elementos de liga (solutos substitucionais e intersticiais) são adicionados aos aços com o intuito de modificar a microestrutura e as propriedades dos aços. As fases encontradas no sistema binário Fe-C permanecem em aços complexos, mas é necessário avaliar os efeitos que os elementos de liga têm sobre a formação e as propriedades dessas fases.

Os solutos afetam as energias livres de Gibbs das fases, um efeito termodinâmico que se aplica a todas as transformações de fases, independentemente dos mecanismos atômicos da transformação. O segundo efeito é cinético e tende a ser mais complexo, porque é dependente dos mecanismos atômicos envolvidos em qualquer transformação de fase, sendo o efeito restrito às transformações reconstrutivas, porque não existe partição de átomos substitucionais nas transformações de cisalhamento.

Os elementos de liga podem ser divididos em dois grupos baseados nas suas influências sobre os diagramas de fases:

- ✓ **Elementos estabilizadores ou formadores da austenita**: alargam (ou abrem) o campo da fase austenita e promovem a formação da austenita em uma grande faixa de composição. Principais elementos: Ni, Mn, Co, C e N.
- ✓ **Elementos estabilizadores ou formadores da ferrita**: contraem (ou fecham) o campo da fase austenita e promovem a formação da ferrita em uma grande faixa de composição. Principais elementos: Si, Al, Ti, V, Mo, Cr, B e W.

Uma medida do efeito de um elemento de liga no diagrama Fe-Fe_3C é se a temperatura eutetoide (727ºC) é elevada ou abaixada pela adição de um elemento de liga. Os elementos estabilizadores da austenita abaixam a temperatura eutetoide e, portanto, expandem a faixa de temperatura na qual a austenita é estável. Na Fig.11.11 é mostrado efeito de alguns elementos de liga substitucionais sobre o diagrama Fe-Fe_3C: o aumento da quantidade de vários elementos de liga substitucionais acarreta mudança na temperatura eutetoide e a diminuição na concentração de carbono na austenita de composição eutetoide.

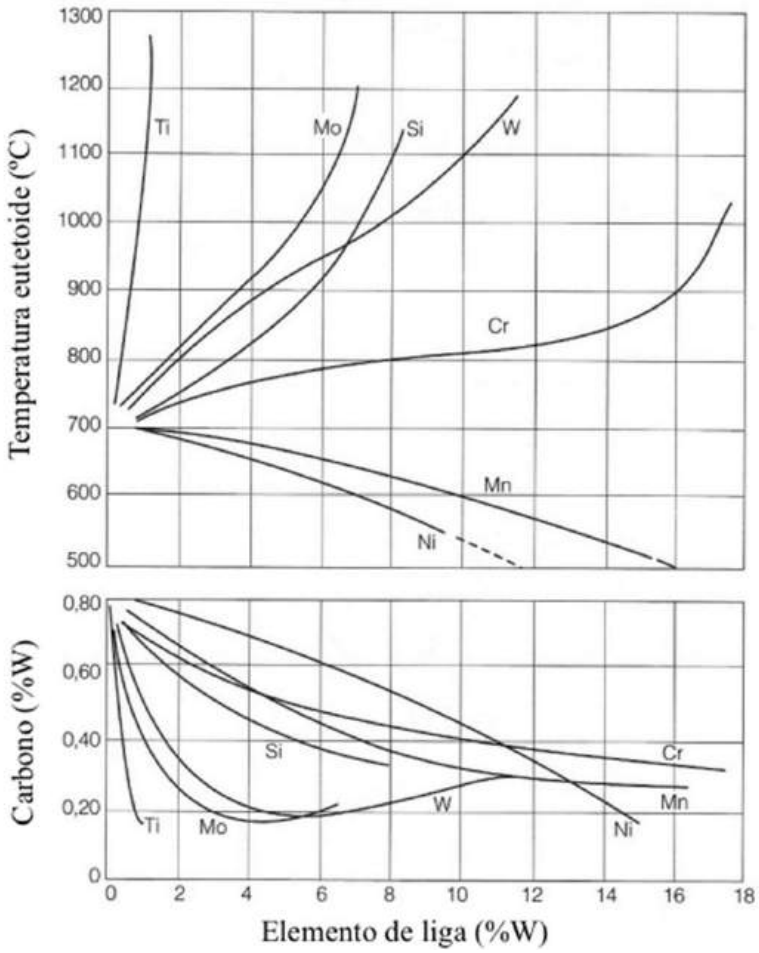


Fig.11.11- Efeito dos elementos de liga substitucionais sobre a temperatura eutetoide e a concentração de carbono eutetoide no aço. %W - % em peso. Adaptada da Ref. 11.9.

Os elementos de liga podem ser divididos em categorias de acordo com a interação com o carbono no aço:

- ✓ Elementos de liga que entram somente na fase ferrita: Cu, Ni e Si são elementos que usualmente são encontrados em solução sólida na ferrita; a solubilidade desses elementos na cementita ou outros carbonetos é negligenciável.
- ✓ Elementos que formam carbonetos estáveis e entram na fase ferrita: a maioria dos elementos de liga pertencem a esse grupo e são exemplos típicos: Mn, Cr, Mo, V, Ti, W e Nb. Em altas concentrações, a maioria dos elementos formará carbonetos termodinamicamente mais estáveis que Fe_3C. Em baixas concentrações, eles também formam soluções sólidas na ferrita e na cementita. Carboneto de Mn não é encontrado nos aços, ao invés disso, o Mn pode se dissolver facilmente na Fe_3C.
- ✓ Elementos que entram somente na fase carboneto: o N é o mais importante elemento e ele forma carbonitretos com o Fe e com muitos elementos de liga. Contudo, na

presença de elementos que são fortes formadores de nitretos, como Al e Ti, uma fase separada de nitreto desses elementos pode se formar.

11.4 TRANSFORMAÇÕES DE FASES FORA DO EQUILÍBRIO

As condições de equilíbrio descritas pelos diagramas de fases são alcançadas apenas quando o resfriamento ocorre a taxas extremamente lentas, o que, na prática, é inviável. Em condições fora do equilíbrio, que é a prática, o fator tempo passa a ser uma variável importante. Um resfriamento fora do equilíbrio pode ocasionar a formação de fases ou transformações em temperaturas diferentes daquela prevista no diagrama de fases e a existência à temperatura ambiente de fases que não aparecem no diagrama de fases: são fases metaestáveis. O tempo necessário para que ocorra determinada transformação de fase é fornecido pelos diagramas TTT (Transformação-Tempo-Temperatura) e TRC (Transformação no Resfriamento Contínuo).

11.4.1 Diagramas TTT e TRC

a) Diagrama TTT

A cinética de transformações de fases é frequentemente sumarizada em diagramas TTT (Transformação-Tempo-Temperatura), como mostrado na Fig.5.24, que ilustra a construção de um diagrama TTT usando os dados da cinética de transformação. No diagrama, é mostrado o tempo requerido para encontrar uma certa fração volumétrica ou a quantidade da nova fase β como uma função da temperatura da transformação.

O diagrama TTT representa a relação temperatura-tempo da decomposição da austenita. É uma espécie de diagrama de fases cinético, onde a temperatura é plotada no eixo de ordenadas em escala linear e o tempo é plotado em escala logarítmica no eixo de abscissas. O diagrama indica os tempos requeridos para iniciar e completar a transformação da austenita em várias microestruturas em condições de temperatura constante.

O método mais preciso para se determinar o diagrama TTT de um dado aço é o exame metalográfico de uma série de amostras (frequentemente mais de 100 amostras) mantidas em diferentes tempos em várias temperaturas subcríticas, entre A_3 (ou A_{cm}) e M_S. Outras técnicas experimentais também são utilizadas, como a dilatometria, que mede mudanças nos comprimentos das amostras. A técnica dilatométrica é possível devido a expansão que acompanha a transformação da austenita em ferrita ou mistura de ferrita-carbonetos.

Quando se utiliza a metalografia quantitativa para se obter as curvas TTT de um dado aço, o procedimento usado consiste em aquecer as amostras até o campo austenítico por um

tempo suficiente (normalmente 1h) para produzir uma austenita homogênea. Como o tamanho de grão da austenita e a extensão de carbonetos em solução influenciam o curso da transformação isotérmica da austenita, é importante informar a temperatura de austenitização.

Uma vez que a austenitização esteja completa uma série de amostras é resfriada rapidamente, normalmente por imersão em banho de sal fundido, para a temperatura de transformação isotérmica. As amostras são mantidas no banho de sal fundido por tempos variados (progressivamente crescentes) e então são temperadas (resfriadas rapidamente) até a temperatura ambiente. Amostras mantidas por tempos muito pequenos transformam-se completamente em martensita, pois não há tempo suficiente na temperatura para que ocorra a transformação controlada por difusão. A austenita nas amostras mantidas por períodos mais longos de tempo transforma-se em ferrita, cementita, perlita e/ou bainita, dependendo da temperatura e da composição química do aço. A detecção das primeiras pequenas quantidades dessas fases nas amostras estabelece o tempo de início da transformação a uma dada temperatura. Para tempos mais longos, ocorre um aumento na quantidade das fases formadas (diminui a quantidade de martensita). Assim, obtém-se a curva da fração volumétrica da fase (ou fases) produto da decomposição isotérmica da austenita em função tempo. Finalmente, após um período suficiente longo na temperatura, a transformação da austenita é completada antes da têmpera e estabelece-se o tempo de fim de transformação. Quando o processo é repetido para várias temperaturas, pode-se construir o diagrama TTT.

Na Fig.11.12 é ilustrado método de obtenção de um diagrama TTT. Os contornos das transformações nos diagramas TTT são também conhecidas como curvas "C". A forma da curva é devido ao fato de que ambos os picos das taxas de nucleação e crescimento (taxa de transformação geral) ocorrem em temperaturas intermediárias (Fig.5.9 e Fig.5.20). A temperaturas próximas da temperatura eutetoide, a força motriz para transformação da austenita é muito pequena e ambas as taxas de nucleação e crescimento são baixas, o que implica em um longo tempo para que a transformação ocorra. Quando o super-resfriamento é muito elevado, ou seja, em temperaturas mais baixas, as taxas de difusão tornam-se muito pequenas, limitando a transformação, que passa a requerer um tempo maior. A máxima taxa de transformação é, portanto, obtida em temperaturas intermediárias.

São necessárias duas curvas "C": uma para assinalar o início da transformação e outra assinalar o término da transformação. Do ponto de vista prático é comum definir o início de transformação correspondendo a uma fração da nova fase de ≈1% e o fim da transformação como sendo ≈99%.

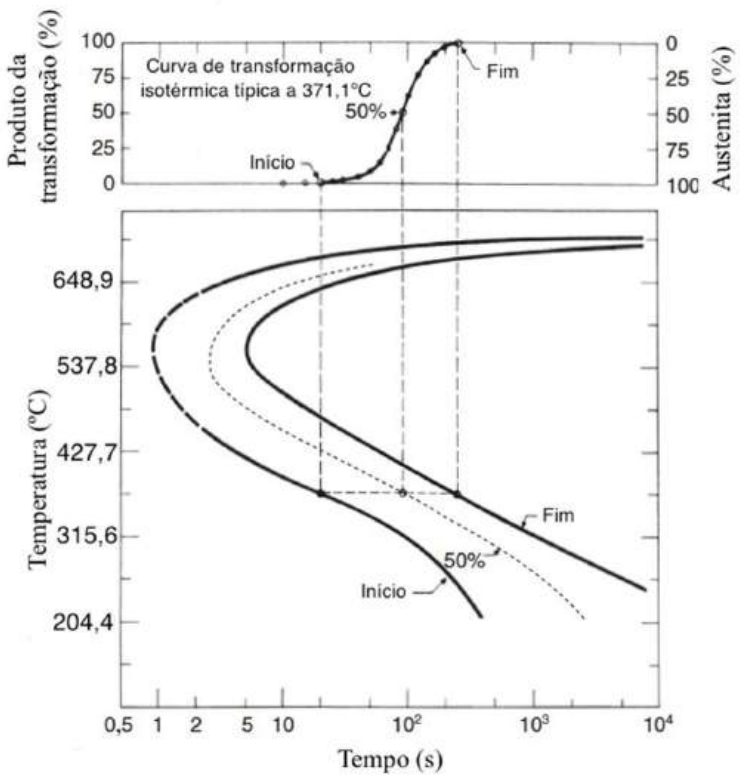


Fig.11.12- Diagrama TTT ilustrativo obtido das curvas da fração volumétrica do produto da decomposição isotérmica da austenita em função do tempo. Adaptada da Ref. 11.10.

b) Diagrama TRC

Embora de interesse fundamental inegável, as curvas TTT têm interesse prático limitado, pois, na prática, a maior parte das transformações ocorre durante o resfriamento contínuo. Nestes casos, as chamadas curvas TRC ou CCT (TRC - Transformação no Resfriamento Contínuo; CCT - *Continuous Cooling Transformation*) têm maior utilidade. O diagrama TRC representa o progresso da transformação da austenita como uma função do tempo em várias taxas de resfriamento, o que permite prever as microestruturas e, por consequência, as propriedades mecânicas associadas de aços produzidos por resfriamento contínuo da temperatura de austenitização. No resfriamento contínuo, o tempo requerido para a transformação começar e terminar é atrasado (é necessário mais tempo para a transformação começar) quando comparado com a transformação isotérmica.

As curvas TRC são determinadas por técnicas, tais como: dilatometria (Fig.11.13) e análise térmica. As temperaturas críticas (temperaturas de transformação) são determinadas em função da taxa de resfriamento e da composição. Todos os diagramas de transformação no resfriamento contínuo são complementados pela análise metalográfica e medições de dureza.

Das curvas dilatométricas, é possível estimar (não é um procedimento muito preciso) a fração de ferrita formada a partir da decomposição da austenita utilizando a regra da alavanca,

após extrapolar as partes lineares das curvas dilatométricas da fase austenítica e da mistura de ferrita + perlita (Fig.11.14). A partir dos valores dos segmentos verticais x e y é possível determinar a fração de ferrita formada (f_α) em função da temperatura (ou em função do tempo) para uma dada taxa de resfriamento:

$$f_\alpha = \frac{y}{x+y} \tag{11.1}$$

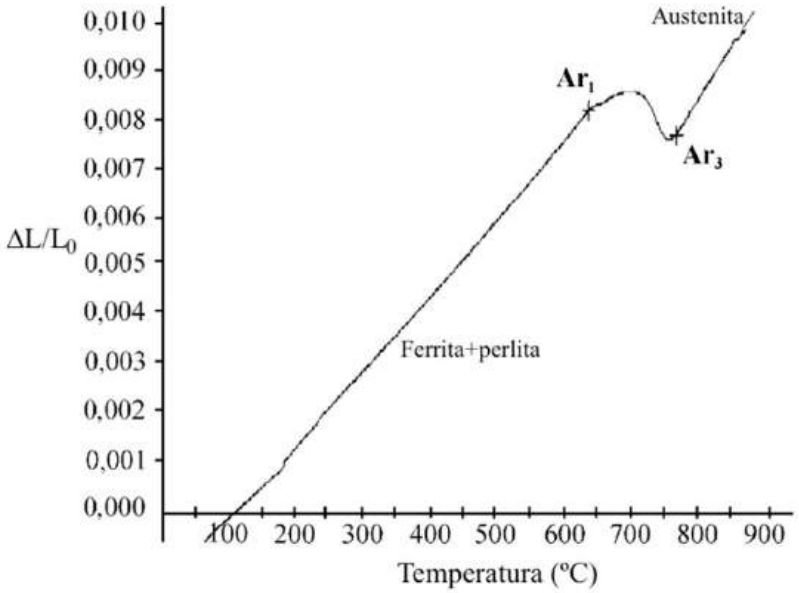


Fig.11.13- Curva dilatométrica no resfriamento de um aço carbono-manganês (Fe-0,20C-1,1Mn-0,34Si; em % em peso) obtida à taxa de resfriamento de 1K/s. Adaptada da Ref. 11.11.

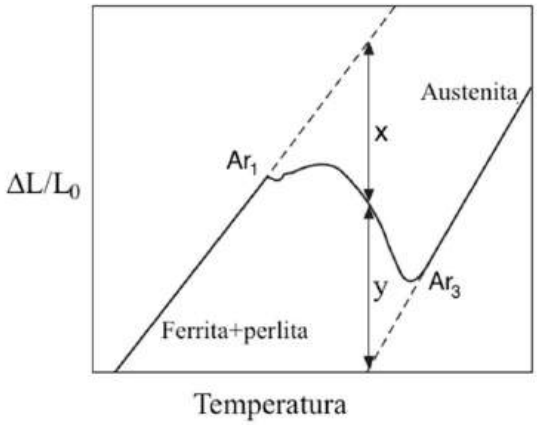


Fig.11.14- Diagrama esquemático da curva dilatométrica para um resfriamento contínuo do estado austenítico, incluindo o procedimento para aplicação da regra da alavanca. Ar_3 e Ar_1 são as temperaturas de início e fim de formação da ferrita no resfriamento contínuo.

11.4.2 Microestruturas Ferríticas

As morfologias ferríticas que se formam durante a decomposição da austenita foram originalmente classificadas por Dubé (Ref. 11.12), que considerou seis morfologias distintas

de ferrita. A mudança na morfologia da ferrita ocorria quando a temperatura de decomposição da austenita era abaixada.

As morfologias da ferrita mais comuns são: ferrita alotriomórfica de contorno de grão, ferrita idiomórfica e ferrita de Widmanstätten. Outras microestruturas que se formam a temperaturas de transformação mais baixas são perlita, bainita e martensita.

a) Ferrita alotriomórfica e idiomórfica

A ferrita, que cresce pelo mecanismo difusional, pode ser classificada em duas morfologias principais: ferrita alotriomórfica (ferrita alotriomórfica de contorno de grão) e ferrita idiomórfica. Essas são transformações difusionais, ou seja, não existe correspondência atômica entre os cristais da fase matriz e da fase produto. A ativação térmica é necessária para a transformação, que pode ocorrer somente a altas temperaturas homólogas (que expressa a temperatura como uma fração da temperatura de fusão na escala Kelvin).

A **ferrita alotriomórfica** nucleia nos contornos de grãos prévios da austenita e tende a crescer ao longo dos contornos da fase austenita formando camadas. Ela primeiro cresce lateralmente ao longo do contorno e, então, pode continuar a crescer perpendicularmente ao contorno de grão austenítico (Fig.11.15). A nucleação e o crescimento da ferrita envolve o modo reconstrutivo de mudança de estrutura cristalina, que leva a uma ausência de qualquer mudança de forma macroscópica e é somente observada uma mudança de volume. A sua forma é fortemente influenciada pela presença dos contornos e não necessariamente reflete sua simetria cristalina interna.

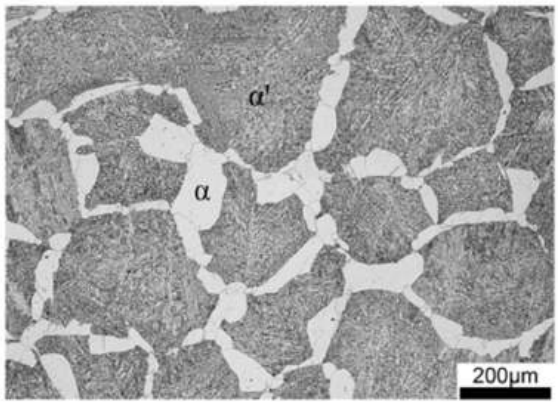


Fig.11.15- Ferrita alotriomórfica (α) no aço (0,05C-2,94Mn-1,78Si-0,01P-0,009S; % em peso) transformado parcialmente a 725ºC/1h. Martensita - α'. Microscopia óptica. Ref. 11.13.

Cada grão de ferrita nucleado no contorno de grão austenítico apresenta uma relação cristalográfica definida com um dos grãos de austenita, de modo a reduzir a energia de um de

seus contornos e facilitar a sua nucleação. A relação cristalográfica usual é a de Kurdjmov-Sacks, na qual as direções e os planos mais compactos da ferrita e da austenita ficam paralelos, isto é:

$$\{111\}_\gamma // \{110\}_\alpha \quad \text{e} \quad \langle 110\rangle_\gamma // \langle 111\rangle_\alpha \tag{11.2}$$

A **ferrita idiomórfica** usualmente se forma intragranularmente e tende a nuclear heterogeneamente em inclusões não metálicas presentes no aço. Ela tem uma forma que reflete a simetria do cristal imerso na austenita e nucleia sem contato com as superfícies dos grãos austeníticos (Fig.11.16).

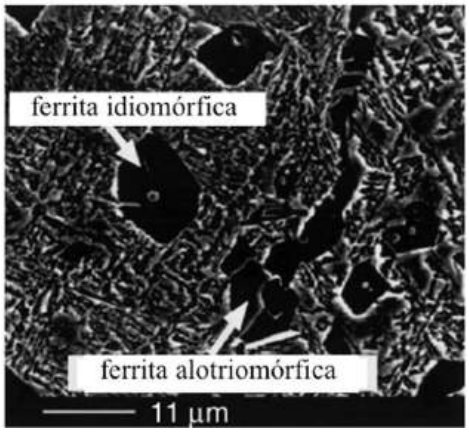


Fig.11.16- Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura; amostra do aço 0,37C-0,56Si-1,45Mn-0,015Ti-0,11V-0,025Mo-0,043S (% em peso). Adaptada da Ref. 11.14.

Cinética de crescimento da ferrita (cinética de espessamento) em ligas Fe-C

Os estudos da cinética de crescimento da ferrita são realizados em relação ao crescimento da ferrita ao longo dos contornos de grãos da austenita (aumento de comprimento) e para o interior dos grãos austeníticos (espessamento).

A descrição mais simples de **crescimento (espessamento)** da ferrita (α) no contorno de grão da austenita (γ) é um modelo de crescimento unidimensional, envolvendo o movimento de uma interface planar α/γ. Como a ferrita tem uma composição química diferente da austenita na qual ela cresce, em ligas Fe-C supõe-se que o crescimento da ferrita seja controlado pela difusão de carbono na austenita à frente da interface. É uma boa aproximação considerar que existe equilíbrio local das fases em contato na interface. No modelo, considera-se que o gradiente de concentração de carbono na austenita é constante e que a concentração de carbono na austenita distante da interface mantém-se igual a c_0 (concentração de carbono da liga Fe-C), de modo que a austenita efetivamente tem uma extensão semi-infinita na região normal a interface.

Desde que a concentração de carbono na ferrita é menor que na austenita, carbono é particionado durante a formação da ferrita e excesso de carbono progressivamente acumula na austenita à frente da interface. A extensão do campo de difusão do carbono aumenta com o aumento da quantidade de ferrita, de modo que a taxa de crescimento da ferrita deve diminuir com o tempo.

A concentração de carbono em número de átomos de carbono/m^3 (c_C) é proporcional à % em peso de carbono (%W_C) na liga:

$$c_C = \frac{N_C}{V} \quad \text{e} \quad \%W_C = \frac{m_C}{m_T}100 \quad \Rightarrow \quad c_C = \frac{N_C}{m_T}\rho = \frac{N_C}{m_C}\frac{\%W_C}{100}\rho$$

$$\text{Como}: \ \frac{m_C}{M} = \frac{N_C}{N_o} \quad \text{e} \quad V_M = \frac{M}{\rho}$$

$$c_C = \frac{N_o}{V_M}\frac{\%W_C}{100} \tag{11.3}$$

onde V é o volume da liga Fe-C, m_C é a massa de C na liga, m_T é a massa da liga, N_C é o número de átomos de C na liga, ρ é a densidade da liga, M é a massa molar da liga, V_M é o volume molar da liga e N_o=6,022x10^{23} é o número de Avogadro.

Na Fig.11.17a é mostrada uma porção esquemática do diagrama de fases Fe-Fe_3C e na Fig.11.17b é mostrado o perfil da concentração de carbono ao longo da direção perpendicular à interface α/γ, para uma **transformação isotérmica** em uma liga binária. Como supõe-se equilíbrio local na interface α/γ, as concentrações de carbono nas fases α e γ na interface α/γ, denominadas de $c_\alpha^{\alpha\gamma}$ e $c_\gamma^{\gamma\alpha}$, respectivamente, correspondem aos valores dados pela linha de amarração no diagrama de fases Fe-Fe_3C na temperatura de transformação (Fig.11.17a).

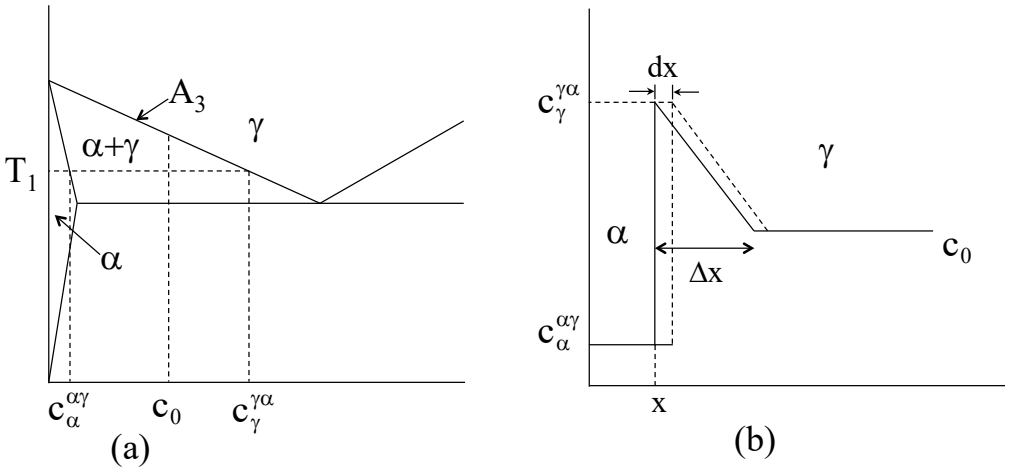


Fig.11.17- a) Uma porção do diagrama Fe-Fe_3C; b) perfil de concentração de carbono (em número de átomos/m^3) ao longo da direção perpendicular à interface plana α/γ.

Se a interface α/γ de área **A** avança de uma distância **dx** no intervalo de tempo **dt**, o número de átomos de carbono removido de α e acumulado na frente da interface que avança é $A\,dx\left(c_\gamma^{\gamma\alpha} - c_\alpha^{\alpha\gamma}\right)$. A fim de manter o equilíbrio na interface α/γ, esse número de átomos de carbono deve ser igual ao produto J.A.dt, onde J é o fluxo de átomos de carbono difundindo para longe da interface na austenita em uma direção perpendicular à interface. Assim:

$$A\,dx\left(c_\gamma^{\gamma\alpha} - c_\alpha^{\alpha\gamma}\right) = J\,A\,dt = -D_C^\gamma \frac{\partial c}{\partial x} A\,dt \quad \Rightarrow \quad dx\left(c_\gamma^{\gamma\alpha} - c_\alpha^{\alpha\gamma}\right) = -D_C^\gamma \frac{\partial c}{\partial x} dt \tag{11.4}$$

onde D_C^γ é o coeficiente de difusão do carbono na austenita e **x** é a coordenada normal à interface. O gradiente de concentração na interface, $\partial c/\partial x$, pode ser determinado usando a expressão do gradiente de concentração linearizado:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_0 - c_\gamma^{\gamma\alpha}}{\Delta x} \tag{11.5}$$

Substituindo o valor do gradiente de concentração na equação (11.4):

$$dx\left(c_\gamma^{\gamma\alpha} - c_\alpha^{\alpha\gamma}\right) = D_C^\gamma \frac{c_\gamma^{\gamma\alpha} - c_0}{\Delta x} dt \quad \text{ou} \quad \frac{dx}{dt}\left(c_\gamma^{\gamma\alpha} - c_\alpha^{\alpha\gamma}\right) = D_C^\gamma \frac{c_\gamma^{\gamma\alpha} - c_0}{\Delta x} \tag{11.6}$$

onde $v_c = dx/dt$ é a velocidade da interface ou velocidade de crescimento.

Uma segunda equação pode ser obtida considerando a conservação da massa, em que as áreas hachuradas acima e abaixo de c_0 devem ser iguais (Fig.11.18). A área hachurada abaixo de c_0 representa a quantidade de carbono que difundiu para longe da ferrita quando ela cresce de uma distância x. A área hachurada acima de c_0 representa todo o carbono acumulado na interface α/γ que difundiu na austenita. Logo:

$$\left(c_0 - c_\alpha^{\alpha\gamma}\right) x = \frac{c_\gamma^{\gamma\alpha} - c_0}{2} \Delta x \;\Rightarrow\; \Delta x = \frac{2\left(c_0 - c_\alpha^{\alpha\gamma}\right) x}{c_\gamma^{\gamma\alpha} - c_0} \tag{11.7}$$

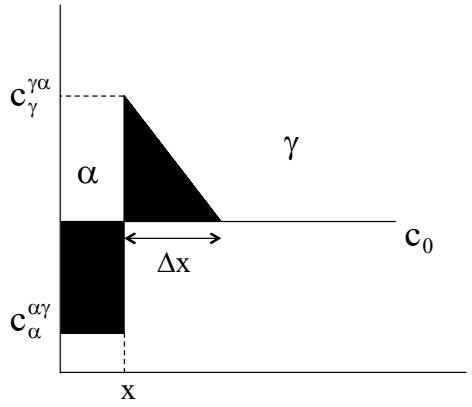


Fig.11.18- Perfil de concentração de carbono ao longo da direção perpendicular à interface; pela conservação da massa as áreas hachuradas são iguais.

Substituindo Δx (equação 11.7) na equação (11.6) tem-se:

$$dx\left(c_{\gamma}^{\gamma\alpha}-c_{\alpha}^{\alpha\gamma}\right)=D_C^{\gamma}\frac{\left(c_{\gamma}^{\gamma\alpha}-c_0\right)^2}{2\left(c_0-c_{\alpha}^{\alpha\gamma}\right)x}dt \tag{11.8}$$

A velocidade de crescimento, v_c=dx/dt, vale:

$$v_c=\frac{dx}{dt}=D_C^{\gamma}\frac{\left(c_{\gamma}^{\gamma\alpha}-c_0\right)^2}{2x\left(c_0-c_{\alpha}^{\alpha\gamma}\right)\left(c_{\gamma}^{\gamma\alpha}-c_{\alpha}^{\alpha\gamma}\right)} \tag{11.9}$$

A integração desta equação resulta:

$$x=\frac{\left(c_{\gamma}^{\gamma\alpha}-c_0\right)}{\sqrt{\left(c_0-c_{\alpha}^{\alpha\gamma}\right)\left(c_{\gamma}^{\gamma\alpha}-c_{\alpha}^{\alpha\gamma}\right)}}\sqrt{D_C^{\gamma}t}=\zeta\sqrt{t} \tag{11.10}$$

onde $\zeta=\frac{\left(c_{\gamma}^{\gamma\alpha}-c_0\right)}{\sqrt{\left(c_0-c_{\alpha}^{\alpha\gamma}\right)\left(c_{\gamma}^{\gamma\alpha}-c_{\alpha}^{\alpha\gamma}\right)}}\sqrt{D_C^{\gamma}}$ é a constante da taxa parabólica para o espessamento da ferrita. Desde que a espessura de um alotriomórfico aumenta parabolicamente com o tempo, a taxa de crescimento diminui quando a ferrita espessa. Isso ocorre porque quantidades crescentes de carbono são rejeitadas para a austenita quanto a ferrita espessa, reduzindo o fluxo de carbono longe da frente de transformação com o aumento de Δx. O termo $\left(c_{\gamma}^{\gamma\alpha}-c_0\right)$ representa a força motriz para a transformação, desde que o crescimento cessa quando a composição da austenita é uniformemente $c_{\gamma}^{\gamma\alpha}$.

A equação (11.10) foi estabelecida supondo as aproximações: - o contorno da interface é planar; - as cinéticas de migração são controladas pela difusão em volume; - o coeficiente de difusão do carbono na austenita é invariante; - o gradiente de concentração na austenita é constante.

O **crescimento da ferrita ao longo dos contornos de grãos** (alongamento) também ocorre parabolicamente com o tempo, pois o carbono é de fato particionado em duas dimensões, nas direções do espessamento e do alongamento, levando ao seu acúmulo em todas as frentes de transformação. A razão de aspecto, isto é, a razão entre a espessura e o comprimento de um alotriomórfico é em torno de 1/3.

b) Ferrita de Widmanstätten

Em uma temperatura de transformação mais baixa, a ferrita adota a morfologia de placas, chamada ferrita de Widmanstätten (α_w). A ferrita de Widmanstätten primária cresce

diretamente das superfícies dos contornos de grãos da austenita, enquanto a ferrita de Widmanstätten secundária se desenvolve de qualquer ferrita alotriomórfica que deve estar presente na microestrutura (Fig.11.19). A ferrita de Widmanstätten pode se formar em temperaturas próximos à temperatura A_3 e, portanto, pode ocorrer sob forças motrizes muito baixas. O sub-resfriamento necessário equivale a uma variação de energia livre de Gibbs de apenas 50J/mol. A formação desse constituinte é favorecida por um maior tamanho de grão austenítico.

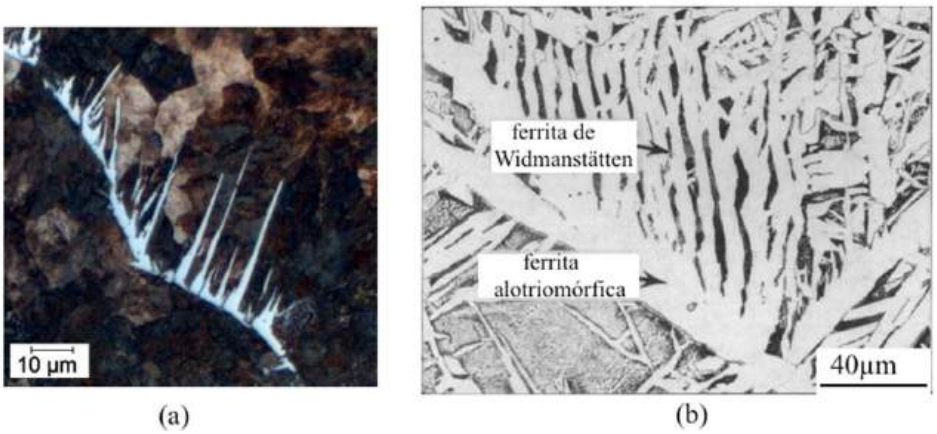


Fig.11.19- Placas de ferrita de Widmanstätten crescendo: a) de um lado do contorno de grão da austenita, com o restante da austenita transformando-se em perlita no resfriamento; Ref. 11.15; b) no contorno de grão da ferrita alotriomórfica; Adaptada da Ref. 11.16.

A ferrita de Widmanstätten é estruturalmente homogênea e a nucleação ocorre por meio de mecanismos difusionais; ocorre difusão do carbono. O mecanismo de transformação é por cisalhamento, de modo que as placas exibem uma combinação reprodutível de planos de hábito irracionais, relações de orientação e deformação de forma com a matriz austenita. A ferrita de Widmanstätten cresce sob condições de para-equilíbrio, ou seja, sem partição dos solutos substitucionais através da interface, mas ocorre difusão do carbono na austenita à frente da extremidade da placa.

Como a ferrita de Widmanstätten cresce a altas temperaturas (pequenos sub-resfriamentos), a força motriz não é suficiente para suportar a energia de deformação associada com a formação de uma única placa (≈600J/mol). Portanto, a formação da ferrita de Widmanstätten envolve o crescimento simultâneo e cooperativo de duas placas que se acomodam na estrutura (Fig.11.20). Isso tem o efeito de cancelar grande parte da energia de deformação.

Assim, o que é visto como uma placa em uma microscopia óptica é, na realidade, uma combinação de duas variantes, usualmente separadas por um contorno de baixo ângulo

(Fig.11.20c). A ferrita de Widmanstätten tem um plano de hábito que é próximo a $\{5\ 5\ 8\}_\gamma$. Portanto, as duas placas α_{w1} e α_{w2}, que têm diferentes variantes desse plano de hábito com a austenita, formam juntas uma placa fina na forma de cunha que é característica da ferrita de Widmanstätten.

Com relação à formação da ferrita de Widmanstätten pode-se concluir:

- ✓ a ferrita se forma pelo mecanismo de transformação de cisalhamento, com mudança de forma com grande cisalhamento;
- ✓ somente o carbono difunde durante a nucleação e o crescimento é controlado pela difusão de carbono na austenita à frente da extremidade da placa;
- ✓ o crescimento envolve a formação simultânea e cooperativa de um par de placas de ferrita de Widmanstätten adjacentes e autoacomodadas.

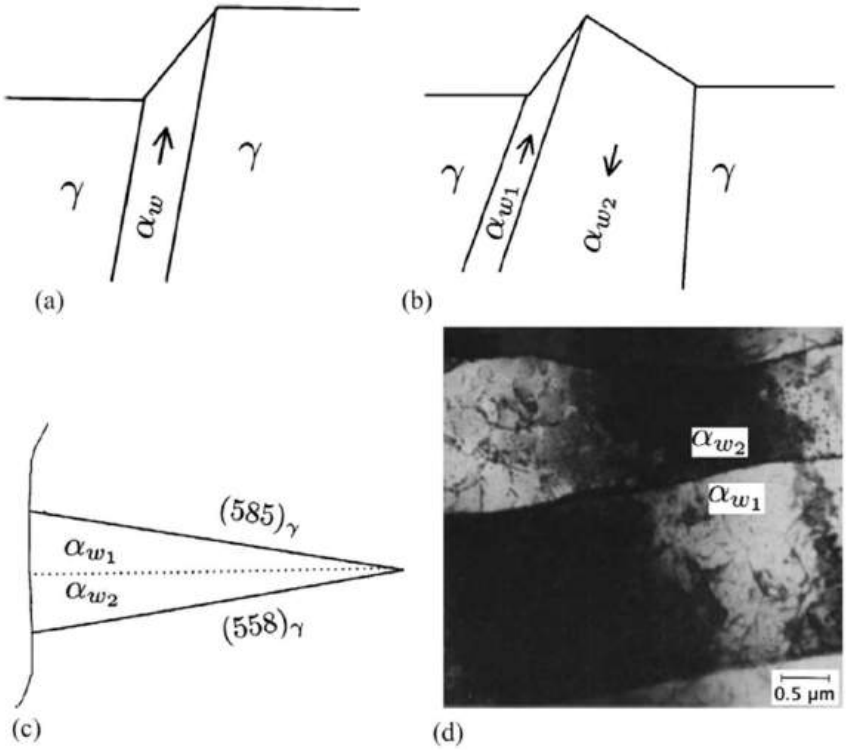


Fig.11.20- a) Mecanismo de formação da ferrita de Widmanstätten: (a) deformação associada com a formação de uma única placa pelo mecanismo de cisalhamento; (b) acomodação da deformação resultante da formação conjunta de duas placas; (c) morfologias de duas placas crescendo de forma geminada para formar a ferrita de Widmanstätten; d) micrografia eletrônica de transmissão mostrando as duas placas. Ref. 11.2 e Ref. 11.17.

c) Microestruturas ferríticas em aços de baixo e ultrabaixo carbono

Krauss e Thompson (Ref. 11.18) revisaram as várias microestruturas ferríticas produzidas pela decomposição da austenita em aços de baixo e ultrabaixo carbono resfriados continuamente. Nas Fig.11.21 e Fig.11.22 são mostrados os diagramas TRC de um aço

ultrabaixo carbono e de um aço ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga), respectivamente. Nesses aços resfriados continuamente, o produto dominante da decomposição da austenita é a ferrita e observa-se nos diagramas TRC as várias microestruturas ferríticas que se formam: ferrita poligonal (α_p), ferrita bainítica (α_B^0), ferrita granular (α_B), ferrita de Widmanstätten (α_w) e ferrita massiva ou quase poligonal (α_m).

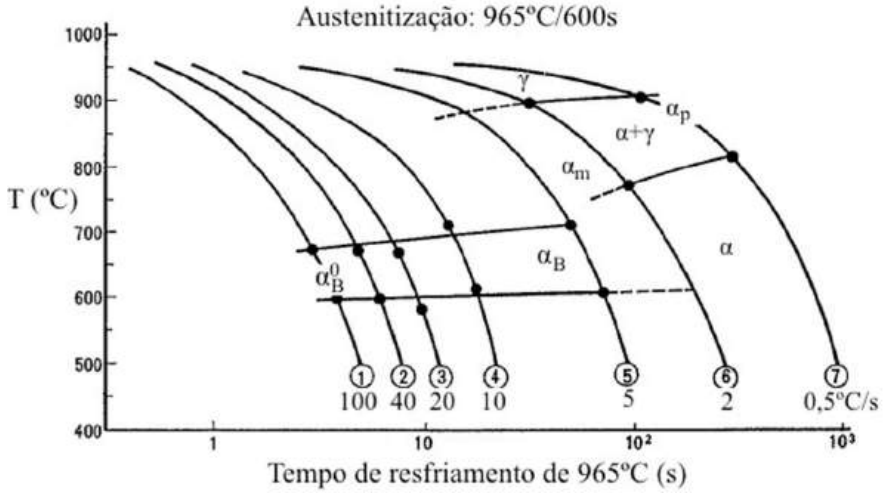


Fig.11.21- Diagrama TRC de um aço ultrabaixo carbono: Fe-0,004C-0,62Si-0,71Mn-0,044Al-0,078Ti-0,0027B (% em peso). Ferritas: poligonal (α_p), bainítica (α_B^0), granular (α_B) e massiva (α_m). Adaptada da Ref. 11.19.

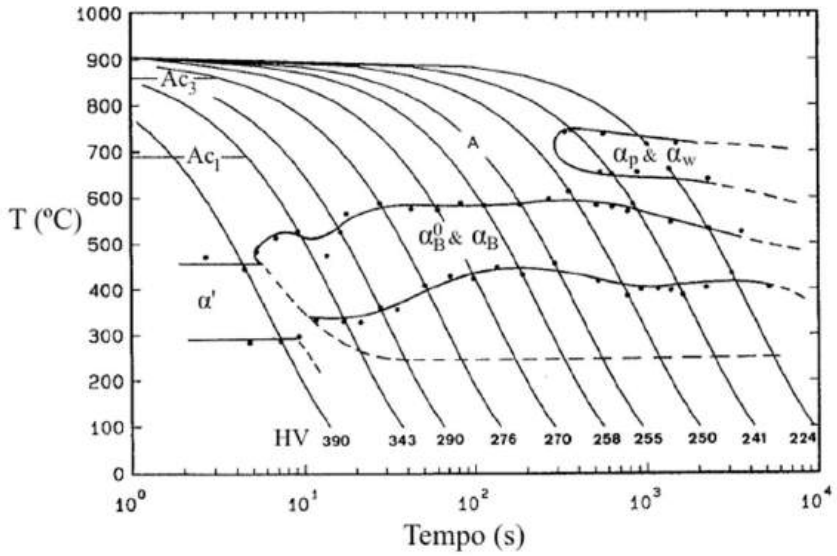


Fig.11.22- Diagrama TRC de um aço ARBL contendo Fe-0,06C-1,45Mn-1,25Cu-0,97Ni-0,72Cr-0,42Mo (% em peso). Ferritas: poligonal (α_p), bainítica (α_B^0), granular (α_B), Widmanstätten (α_w). Martensita (α'). HV - Dureza Vickers. Adaptada da Ref. 11.20.

A **ferrita poligonal** se forma a temperaturas mais altas e a taxas de resfriamento mais lentas em aços de baixo carbono. Nucleia como alotriomorfa de contorno de grão e cresce

como grãos equiaxiais com baixa densidade de discordâncias, ou seja, a **ferrita poligonal é similar à ferrita alotriomórfica** descrita no item 11.4.2a. O crescimento é controlado pela rápida transferência de átomos substitucionais através de contornos parcialmente coerentes e pela alta taxa de difusão dos átomos carbono que são rejeitados pela ferrita. Na Fig.11.23a é mostrada a ferrita poligonal (cor branca) em um aço de ARBL-80 (0,05C-0,50Mn-0,88Ni-0,71Cr-0,20Mo; % em peso) transformado isotermicamente na temperatura de 675°C por 500s, onde os grãos equiaxiais são separados por contornos lineares e contínuos; as áreas escuras são martensita.

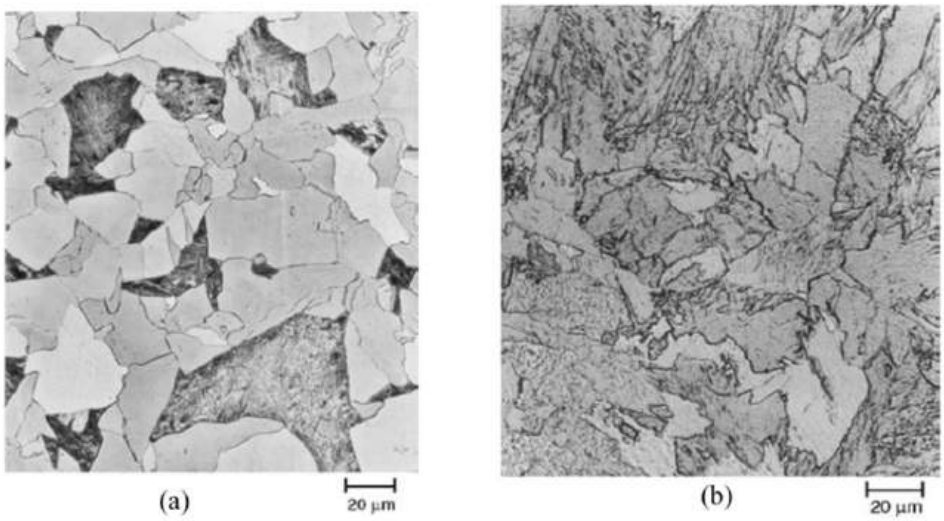


Fig.11.23- a) Ferrita poligonal (fase clara) e martensita (região escura) formadas em um aço ARBL-80. b) Ferrita massiva formada em aço de ultrabaixo carbono: Fe-0,003C-3,0Mn (% em peso), resfriado a 50°C/s. Ref. 11.18.

A **ferrita de Widmanstätten**, descrita no item 1.4.2b, apresenta morfologia alongada e grosseira na forma de placas ou ripas, se forma sob uma taxa de resfriamento maior que a da formação da ferrita poligonal e nucleia em contornos de grãos da austenita ou da ferrita poligonal. A ferrita de Widmanstätten cresce sob condições de para-equilíbrio, ou seja, sem partição dos solutos substitucionais através da interface, mas ocorre difusão de átomos de carbono intersticiais na austenita à frente da extremidade da placa.

Similar à ferrita poligonal, os cristais de **ferrita massiva** se formam em altas temperaturas de transformação da austenita em aços de ultrabaixo carbono. A ferrita massiva é formada sob resfriamento rápido o suficiente para minimizar a partição de carbono, sendo os grãos relativamente grosseiros com contornos irregulares. A austenita matriz e a ferrita massiva formada têm idealmente a mesma composição química. Na Fig.11.23b é mostrada a microestrutura da ferrita massiva formada em um aço de ultrabaixo carbono.

A **ferrita bainítica** se forma a altas taxas de resfriamento e em temperaturas relativamente baixas (difusão lenta) em aços de baixo e ultrabaixo carbono. A austenita se transforma em cristais de ferrita muito mais finos em relação aos cristais descritos anteriormente, arranjados como ripas paralelas entre si dentro de um pacote. Os cristais de ferrita têm formato acicular e essa morfologia de ferrita também é denominada de **ferrita acicular**. A ferrita bainítica apresenta alta densidade de discordâncias. Na Fig.11.24a é mostrada a ferrita bainítica formada por 5000s na temperatura de 500°C em um aço ARBL-80. A imagem obtida em microscópio óptico é composta por finos cristais alinhados, alongados e paralelos de ferrita coexistindo com austenita retida e/ou constituinte MA (martensita e austenita retida) entre os cristais de ferrita.

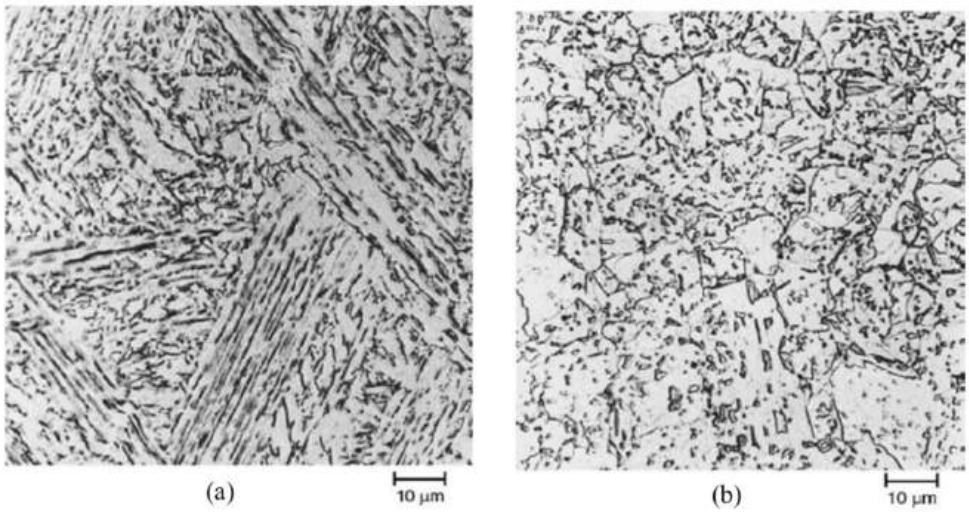


Fig.11.24- a) Ferrita bainítica formada por transformação isotérmica de um aço ARBL-80. b) Ferrita granular formada por resfriamento contínuo. Ref. 11.18.

No metal da solda de aços de baixo carbono, outra distribuição de ferrita acicular se desenvolve. Em contraste à ferrita acicular que se forma em chapas finas de aço, onde os cristais de ferrita se formam paralelos uns aos outros em pacotes em contato com os contornos de grãos prévios da austenita, a ferrita acicular no metal soldado se forma em arranjos não paralelos dentro dos grãos austeníticos. A distribuição caótica das placas ou ripas de ferrita acicular, originadas no interior dos grãos de austenita, é atribuída à nucleação intragranular em inclusões não metálicas.

A **ferrita granular** e a ferrita bainítica formam-se na mesma faixa de temperatura, mas a ferrita granular se forma a taxas de resfriamento um pouco menores que a ferrita bainítica em aços de baixo carbono. A microestrutura da ferrita granular consiste em ilhas de austenita retida ou constituinte MA (martensita/austenita) dispersas na matriz ferrítica. Contudo, em

contraste com a ferrita bainítica, as partículas dispersas têm morfologia granular ou equiaxial. Os cristais de ferrita da matriz são bastante finos, contendo alta densidade de discordâncias, sendo inclusive separados por contornos de baixo ângulo. Na Fig.11.24b é mostrada uma micrografia de ferrita granular formada durante o resfriamento contínuo de um aço contendo Fe-0,33C-1,44Mn-1,20Cu-2,19Ni-0,67Cr-0,46Mo (% em peso).

11.4.3 Cementita proeutetoide

A cementita (Fe_3C) tem uma célula unitária ortorrômbica, com parâmetros de rede: a=0,50837nm, b=0,67475nm e c=0,45165nm. Existem 12 átomos de Fe e 4 átomos de C na célula unitária. A cementita é metaestável com relação à grafita, quando coexiste com a ferrita e grafita. A cementita à pressão de 1atm e temperatura ambiente é um ferromagneto metálico, que se torna paramagnética acima da temperatura de Curie de 186ºC.

A cementita é um composto frágil com estequiometria M_3C, onde M é primariamente Fe, mas pode incluir outros elementos de liga substitucionais, tais como: Mn, Ni, Cr etc.

Quando aços hipereutetoides são resfriados do campo austenítico, cementita proeutetoide é frequentemente precipitada nos contornos de grãos austenítico. A primeira morfologia observada é usualmente a alotriomorfa de contorno de grão, ou seja, a **cementita alotriomórfica**, que se forma a altas temperaturas em aços hipereutetoides. Os precipitados de cementita nucleiam nos contornos de grãos da austenita e crescem ao longo deles. O alongamento dos precipitados ao longo dos contornos de grãos ocorre mais rapidamente que o espessamento normal a ele, o que faz com que os cristais de cementita alotriomórfica nucleados se encontrem e formem um filme contínuo de cementita cobrindo os contornos de grãos da austenita (Fig.11.25).

A fração volumétrica dos filmes de cementita alotriomórfica diminui com o aumento do tamanho de grão da austenita e da taxa de resfriamento. Do ponto de vista tecnológico, a cementita proeutetoide pode se indesejável devido a sua natureza frágil, particularmente se ela forma uma rede contínua ao longo dos contornos de grãos austeníticos.

Após longos tempos de transformação isotérmica, a cementita proeutetoide deve também precipitar intragranularmente, usualmente na forma de **placas e/ou ripas**, denominada de **cementita de Widmanstätten** (Fig.11.25).

11.4.4 Perlita

a) Introdução

A transformação eutetoide é definida como a decomposição de uma fase sólida única em

duas diferentes fases produtos por meio de um mecanismo difusional. Quando o aço com a composição eutetoide (0,76%W_C; W_C - % em peso)) é resfriado lentamente através da temperatura eutetoide (727ºC), a austenita se decompõe em ferrita (α) e cementita (θ), formando o constituinte perlita:

$$\gamma(0,76\%W_C) \underset{\text{aquecimento}}{\overset{\text{resfriamento}}{\rightleftharpoons}} \alpha(0,022\%W_C) + \theta(6,67\%W_C) \qquad (11.11)$$

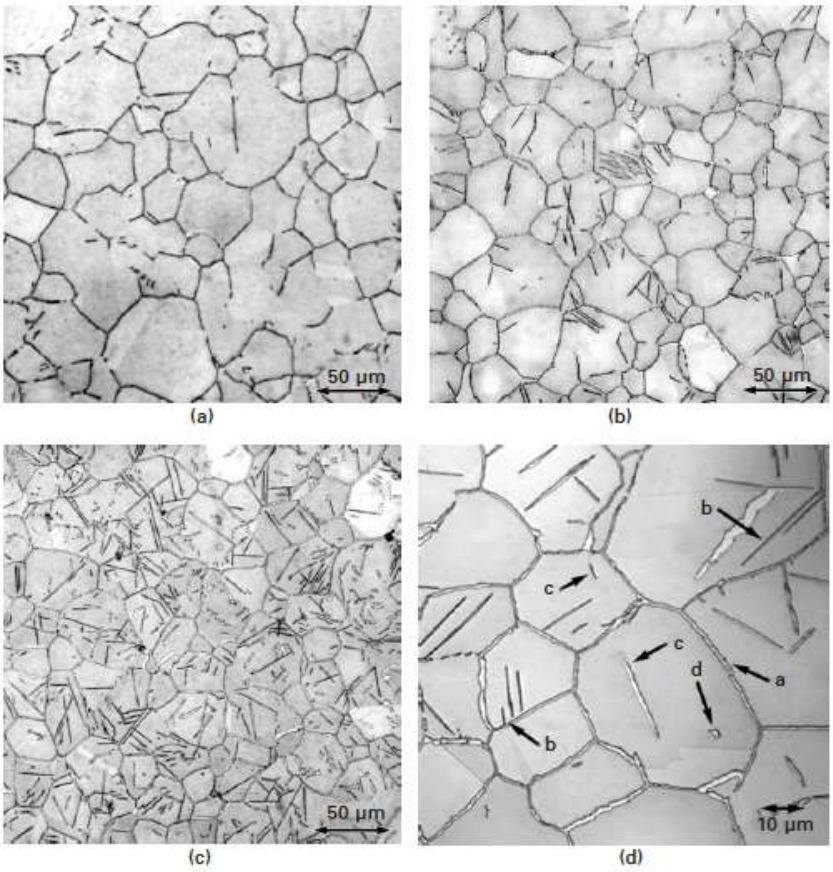


Fig.11.25- Efeito do tempo sobre a morfologia e distribuição dos precipitados de cementita formados a 650ºC no aço Fe-1,34C-13,1Mn (% em peso): a) após 5s; b) 15s; c) 50s; d) 50s, mostrando as várias morfologias dos precipitados. Microscopia óptica. Ref. 11.21.

A perlita formada pela decomposição da austenita tem a peculiaridade de se formar a partir de uma solução sólida intersticial, ao contrário das decomposições eutetoides observadas em ligas não ferrosas, que ocorrem em soluções sólidas substitucionais.

A transformação da austenita em perlita pode ocorrer isotermicamente ou em resfriamento contínuo e essa transformação é um exemplo clássico de um processo difusional: - é termodinamicamente irreversível, ou seja, a transformação inversa só pode ocorrer com o aumento da temperatura; - é dependente do tempo; - a taxa de transformação varia com a temperatura e torna-se muito pequena para transformações isotérmicas próximas à temperatura A_1; - as composições químicas das fases produtos são diferentes da fase austenita.

b) Morfologia da perlita

Em três dimensões, uma colônia individual de perlita é um bicristal interpenetrante de cementita e ferrita. Em seções planas, as fases aparecem como lamelas alternadas de ferrita e cementita. A perlita se caracteriza pelo fato de que a ferrita e a cementita crescem cooperativamente, compartilhando uma frente de transformação comum com austenita, onde o excesso de carbono rejeitado para a austenita quando a ferrita cresce é absorvido pela cementita adjacente.

Um **nódulo de perlita** é composto de múltiplas colônias, sendo que cada **colônia** tem lamelas paralelas de ferrita e cementita que são orientadas diferentemente com relação às lamelas das colônias adjacentes (Fig.11.26).

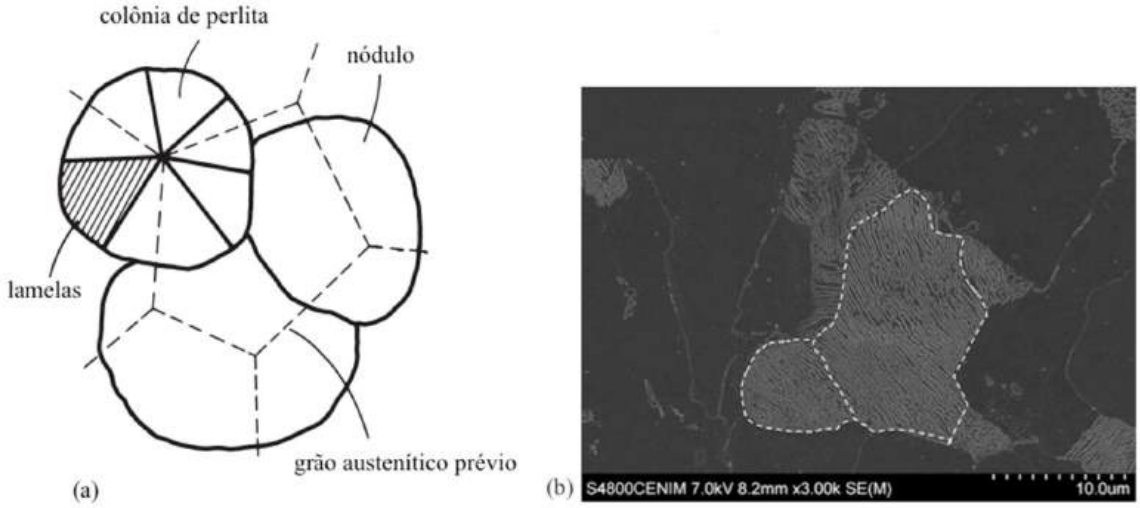


Fig.11.26- a) Diagrama esquemático ilustrando os vários constituintes na microestrutura perlítica; Adaptada da Ref. 11.22. b) Imagem de microscopia eletrônica de varredura do nódulo de perlita, com algumas bordas de colônias dentro de um nódulo destacadas usando linhas brancas tracejadas. Ref. 11.23.

Os nódulos de perlita são facilmente reconhecidos por observação metalográfica durante os estágios iniciais de transformação, mas a medição do tamanho do nódulo em aços perlíticos completamente transformados não é um processo simples, pois os contornos dos nódulos em crescimento tendem a perder sua visibilidade após se encontrarem (Fig.11.27).

c) Nucleação da perlita

A nucleação da perlita usualmente ocorre nos contornos de grãos da austenita. A perlita assume a forma nodular e os nódulos crescem em todas as direções. Geralmente a nucleação de novos nódulos continua durante o resfriamento lento, até que toda a área do contorno de grão da austenita disponível esteja ocupada (Fig.11.28). O crescimento de cada nódulo

continua até que ele encontre outros nódulos.

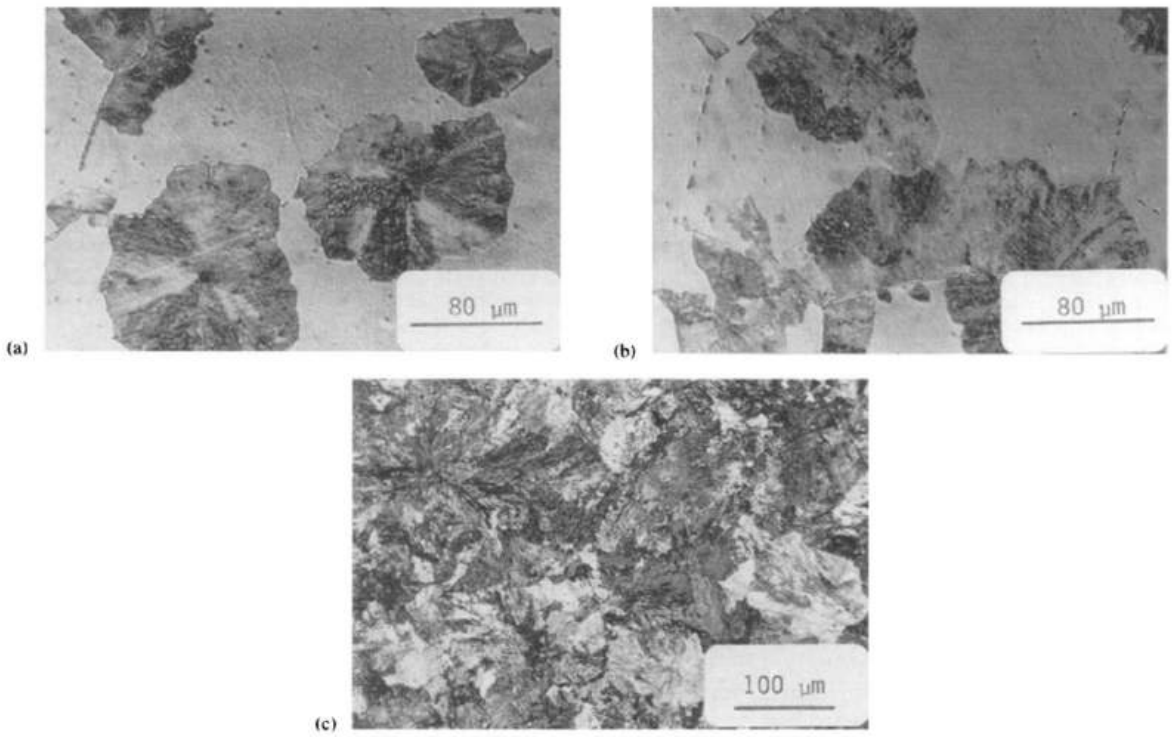


Fig.11.27- Microestrutura da perlita em um aço eutetoide parcialmente e completamente transformado. Em b) e c) nota-se a falta de visibilidade após os contornos dos nódulos se encontrarem. Ref. 11.24.

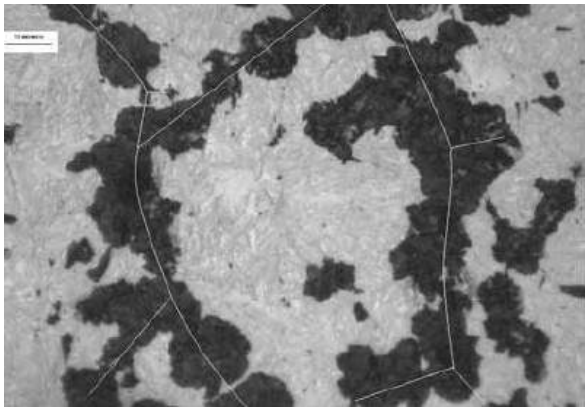


Fig.11.28- Nódulos de perlita formados no contorno de grão prévio da austenita no aço com Fe-0,95C (% em peso). Ref. 11.25.

O primeiro estágio na formação da perlita é a nucleação da cementita ou da ferrita no contorno de grão da austenita. Qual fase irá nuclear primeiro depende da estrutura do contorno de grão, temperatura e composição química, mas, usualmente, supõe-se que é a cementita. O núcleo de cementita se forma no contorno de grão, como mostrado na Fig.11.29a, e, após a sua formação, a matriz vizinha é empobrecida de carbono, de modo que essas condições favorecem a nucleação de placas de ferrita adjacentes ao núcleo de cementita

(Fig.11.29b). As placas de ferrita, por sua vez, rejeitam átomos de carbono para a austenita vizinha e isso favorece a formação de núcleos de cementita, que continuam a crescer. Ao mesmo tempo, o nódulo de perlita cresce lateralmente, e as lamelas de ferrita e cementita avançam para a austenita, desde que os átomos de carbono rejeitados à frente do avanço da ferrita difundam através da austenita para a frente da cementita (Fig.11.29c). Eventualmente, uma placa de cementita de diferente orientação nucleia, como mostrado nas Fig.11.29e-f.

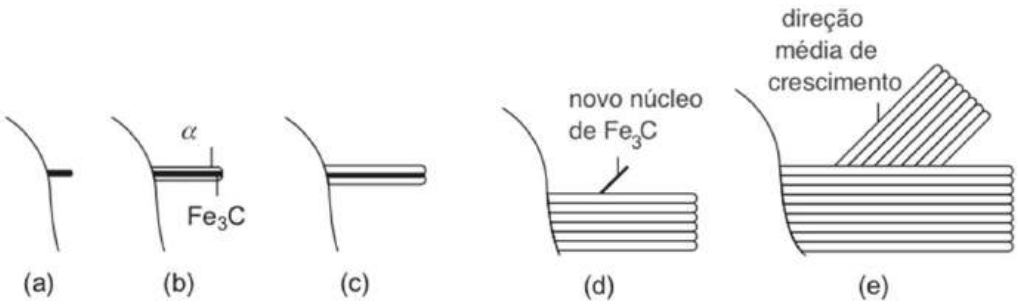


Fig.11.29- Nucleação e crescimento da colônia de perlita: a) núcleo inicial de Fe_3C no contorno de grão da austenita; b) crescimento da placa de Fe_3C e nucleação de α; c) placas de α e Fe_3C crescem; d) forma-se núcleo de Fe_3C com diferente orientação; e) nova colônia em estágio avançado de crescimento. Adaptada da Ref. 11.26.

É razoável supor que o processo comece com a nucleação da ferrita em aços hipoeutetoides e cementita em aços hipereutetoides. Em aços onde a transformação não é do estado completamente austenítico, a presença de fases proeutetoides deve influenciar a evolução da perlita. Na Fig.11.30, é mostrada uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão do aço Fe-13Mn-0,8C (% em peso), onde observa-se um pequeno nódulo de perlita (α e θ) no estágio inicial de seu crescimento em uma matriz austenítica (tornou-se estável pela adição de Mn). O aço é hipereutetoide, de modo que a cementita alotriomórfica se forma antes da nucleação da perlita, que frequentemente nucleia na cementita proeutetoide.



Fig.11.30- Nucleação do nódulo de perlita no contorno de grão da cementita. Fe-13Mn-0,8C (% em peso) parcialmente transformado a 600ºC. Ref. 11.27.

d) Crescimento da perlita

Se a liga for resfriada rapidamente até a temperatura T ($T=T_E-\Delta T$; $T_E=A_1$ - temperatura eutetoide) e mantida nessa temperatura, a transformação da austenita em perlita (reação perlítica) ocorrerá a uma taxa característica dessa temperatura. Os nódulos de perlita nucleiam nos contornos de grãos e crescem com velocidade radial aproximadamente constante na fase original austenita (γ). Para super-resfriamentos pequenos, o número de nódulos de perlita que nucleia é relativamente pequeno e os nódulos podem crescer como hemisférios sem interferir um com os outros. Para grandes super-resfriamentos, a taxa de nucleação é muito maior e ocorre a saturação de sítios, isto é, todos os contornos austeníticos tornam-se rapidamente cobertos de nódulos, os quais crescem juntos, formando camadas de perlita que delineiam os contornos de grãos da austenita.

Em um sistema binário Fe-C, durante a transformação da austenita em perlita, a cementita (θ) absorve todo o carbono rejeitado para a austenita pela ferrita em crescimento. Esse processo ocorre por difusão através da austenita adjacente, na direção paralela à frente de transformação, e por um fluxo de carbono através da interface de transformação. Assim, não há acúmulo líquido de carbono na austenita, o que resulta em uma velocidade constante de crescimento da frente de transformação, uma vez que a composição média da perlita é igual à da austenita.

Na Fig.11.31 é mostrado um diagrama ilustrativo que representa uma visão simplificada da estrutura da perlita em duas dimensões, onde todos os fluxos de carbono são essencialmente paralelos à frente de transformação, J_v sendo através da austenita e J_c através da interface (ou contorno) ferrita/austenita e cementita/austenita.

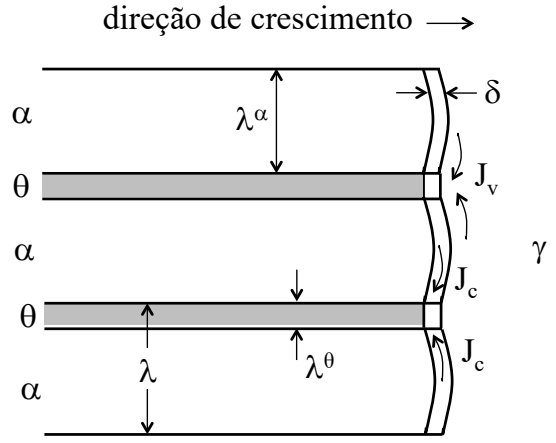


Fig.11.31- Representação esquemática do crescimento da colônia de perlita. δ é a espessura suposta uniforme das interfaces α/γ e θ/γ; λ^α e λ^θ são as espessuras das lamelas de ferrita e cementita, respectivamente; λ é o espaçamento interlamelar. Adaptada da Ref. 11.2.

A magnitude da energia livre de Gibbs por unidade de volume disponível para a transformação da austenita em perlita (força motriz para a transformação), ΔG_v, é a soma da energia livre de Gibbs utilizada para a difusão, ΔG_d, e a energia livre de Gibbs convertida em energia superficial para a criação das lamelas α/θ, ΔG_{sup}:

$$\Delta G_v = \Delta G_d + \Delta G_{sup} \tag{11.12}$$

Supondo uma transformação isotérmica, o espaçamento interlamelar (λ) diminui quando o super-resfriamento ($\Delta T = T_E - T$) abaixo da temperatura eutetoide ($T_E = A_1$) aumenta. A área superficial das lamelas α/θ por unidade de volume da perlita é: $S_V = 2/\lambda$. A energia superficial por unidade de volume é dada por:

$$\Delta G_{sup} = S_V \gamma^{\alpha\theta} = \frac{2}{\lambda}\gamma^{\alpha\theta} \tag{11.13}$$

onde $\gamma^{\alpha\theta}$ é a energia de superfície associada à interface α/θ. O crescimento da colônia de perlita somente pode ocorrer se a energia superficial for menor que a energia livre de Gibbs do sistema por unidade de volume. O espaçamento interlamelar crítico ou mínimo, λ_C, corresponde ao espaçamento para o qual a energia interfacial necessária para a formação das interfaces α/θ se iguala à energia livre de Gibbs disponível como força motriz para a transformação.

$$\Delta G_v = \Delta G_{sup} \quad \Rightarrow \quad \Delta G_v = \frac{2}{\lambda_C}\gamma^{\alpha\theta} \quad \Rightarrow \quad \lambda_C = \frac{2\gamma^{\alpha\theta}}{\Delta G_v} \tag{11.14}$$

Substituindo o valor de ΔG_v dado pela equação (5.5), o espaçamento interlamelar crítico vale:

$$\lambda_C = \frac{2\gamma^{\alpha\theta}}{\Delta H_v \Delta T} T_E \tag{11.15}$$

onde ΔH_v é a entalpia de transformação (J/m^3) e $T = T_E - \Delta T$ é a temperatura de transformação.

Esta é uma análise simplificada, que negligencia o termo associado à energia de deformação. Além disso, foi suposto que a fase austenita e a perlita têm a mesma capacidade térmica no termo referente à variação de entalpia por unidade de volume. Verifica-se que o espaçamento interlamelar crítico na perlita é inversamente proporcional ao super-resfriamento, considerando que ΔH_v e $\gamma^{\alpha\theta}$ são independentes da temperatura.

A proporção de ferrita e cementita dentro da colônia de perlita é determinada pela concentração média de carbono na austenita, $\overline{c}^{\gamma}$, e pelas concentrações de carbono de equilíbrio na ferrita (c^{α}) e na cementita (c^{θ}); concentrações expressas em % em peso). Como a ferrita e cementita são necessárias para formar perlita, a austenita deve ser metaestável com

relação às fases produtos. Isso significa que a seguinte condição necessita ser satisfeita: $c^{\gamma\theta} < \overline{c}^{\gamma} < c^{\gamma\alpha}$ (Fig.11.32a), onde $c^{\gamma\theta}$ e $c^{\gamma\alpha}$ são as concentrações de carbono na austenita que está em equilíbrio com a cementita e ferrita, respectivamente. Essa condição define o que é algumas vezes chamada de região de **extrapolação de Hultgren**. Desde que essa condição seja verdade, torna-se possível para a austenita transformar-se completamente em perlita, mesmo que $\overline{c}^{\gamma}$ não seja igual à composição eutetoide (0,76% em peso de carbono).

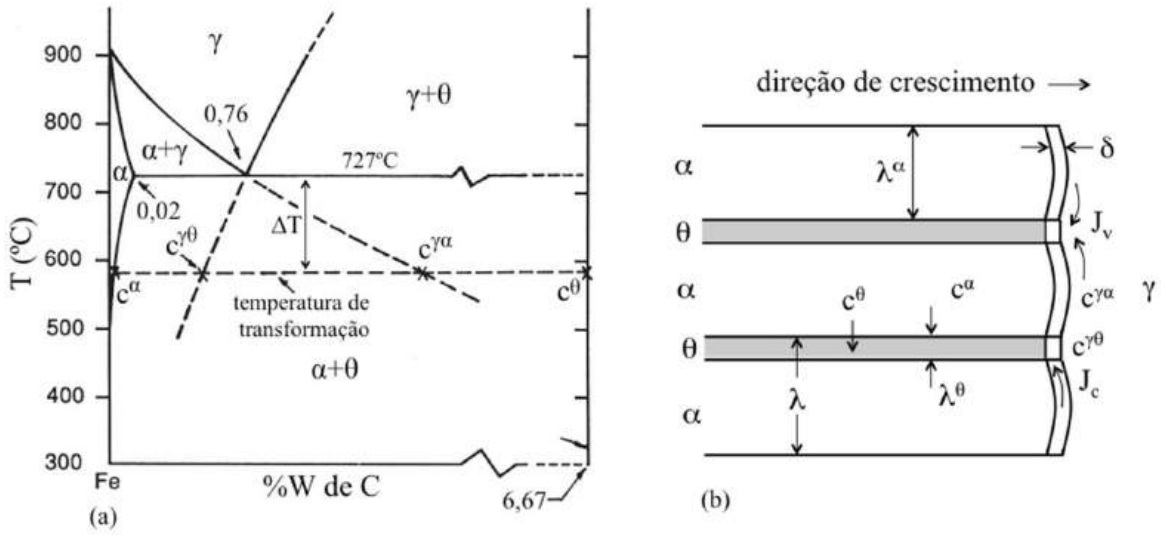


Fig.11.32- a) Diagrama de fases Fe-Fe_3C com os contornos de fases extrapolados para identificar as concentrações na austenita que estão em equilíbrio com a cementita e ferrita; b) desenho esquemático de um crescimento da colônia de perlita com as concentrações de carbono indicadas nas fases. Adaptada da Ref. 11.8.

Na Fig.11.32b é mostrada a representação esquemática da frente de transformação da austenita em perlita. Como a ferrita tem baixo teor de carbono (<0,02% em peso), enquanto a cementita tem alto teor de carbono (6,67% em peso), durante o crescimento da perlita uma redistribuição apreciável de carbono ocorre na frente de transformação ou sem suas proximidades. A diferença de concentração, $c^{\gamma\alpha} - c^{\gamma\theta}$, é a força motriz para a difusão de carbono.

Exemplo 11.1

Quando aços hipoeutetoides sofrem uma transformação de fases abaixo da temperatura de transformação de equilíbrio, A_1, a cementita não pode precipitar a não ser que a austenita esteja saturada em relação à cementita, como ilustrado na Fig.11.33. Se o aço contém 0,4% em peso de carbono e sofre a transformação a 625ºC, a linha representando a solubilidade do carbono na austenita em equilíbrio com a cementita, $c^{\gamma\theta}$=0,57% (extrapolação de

Hultgren), indica que inicialmente somente a ferrita pode se formar. Contudo, a precipitação da ferrita leva ao aumento do teor de carbono na austenita não transformada. A cementita se formará quando o teor de carbono na austenita atinge o valor de 0,57%, ou seja, a perlita que se forma contém 0,57% em peso de carbono. A fração em massa de ferrita proeutetoide formada é menor que o valor da transformação de equilíbrio (49%): $f_{\alpha}^{pro} = \frac{0,57-0,4}{0,57-0,05} = 0,33 \quad ou \quad 33\%$.

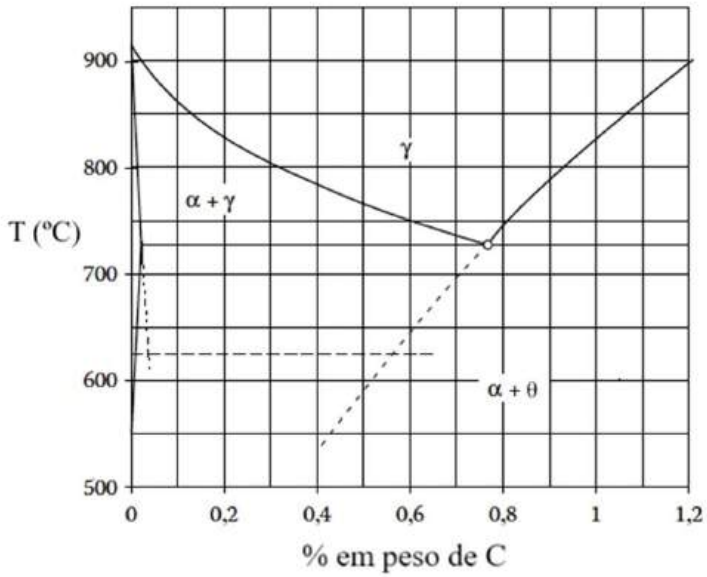


Fig.11.33- Extrapolação de Hultgren da solubilidade do carbono na austenita.

Suponha que crescimento da perlita é controlado pela difusão de carbono na austenita à frente da interface e que a distância de difusão paralela à interface é dada por **a**.**λ**, onde **a** é uma constante. Por analogia à equação (11.6) e lembrando que a concentração em número de átomos/m^3 é proporcional à % em peso (equação 11.3), a taxa em que a cementita absorve carbono deve ser igual à quantidade de carbono que chega à cementita por difusão (fluxo de carbono da ferrita para a cementita):

$$v_P\left(c^{\theta} - c^{\gamma\theta}\right) = D_C^{\gamma}\frac{\left(c^{\gamma\alpha} - c^{\gamma\theta}\right)}{a\lambda} \qquad (11.16)$$

onde v_P é a velocidade de crescimento da perlita, D_C^{γ} é a difusividade do carbono na austenita e os termos das concentrações de carbono são autoexplicativos e estão indicados na Fig.11.32. A equação (11.16) indica que a velocidade de crescimento aumenta indefinidamente com a diminuição do espaçamento interlamelar.

Quando a perlita se forma, uma fração da força motriz para a transformação é convertida

em energia superficial para a formação das interfaces α/θ. A fração na redução da energia livre de Gibbs (força motriz para a transformação) devido a criação das interfaces vale:

$$\frac{\Delta G_v - \Delta G_{sup}}{\Delta G_v} = \frac{\frac{2}{\lambda_C}\gamma^{\alpha\theta} - \frac{2}{\lambda}\gamma^{\alpha\theta}}{\frac{2}{\lambda_C}\gamma^{\alpha\theta}} = \frac{2\gamma^{\alpha\theta}\left(\frac{1}{\lambda_C} - \frac{1}{\lambda}\right)}{\frac{2}{\lambda_C}\gamma^{\alpha\theta}}$$

$$\frac{\Delta G_v - \Delta G_{sup}}{\Delta G_v} = \left(1 - \frac{\lambda_C}{\lambda}\right) \tag{11.17}$$

onde $\lambda > \lambda_C$ e o termo $\Delta G_v - \Delta G_{sup} = \Delta G_d$ (energia livre de Gibbs utilizada para a difusão). Assim, a velocidade de crescimento da perlita deve ser corrigida pelo fator: $(1-\lambda_C/\lambda)$:

$$v_P = D_C^{\gamma} \frac{\left(c^{\gamma\alpha} - c^{\gamma\theta}\right)}{a\lambda\left(c^{\theta} - c^{\gamma\theta}\right)}\left(1 - \frac{\lambda_C}{\lambda}\right) \tag{11.18}$$

A equação prevê que v_P é independe do tempo e o crescimento da perlita cessa quando $\lambda = \lambda_C$ (Fig.11.34).

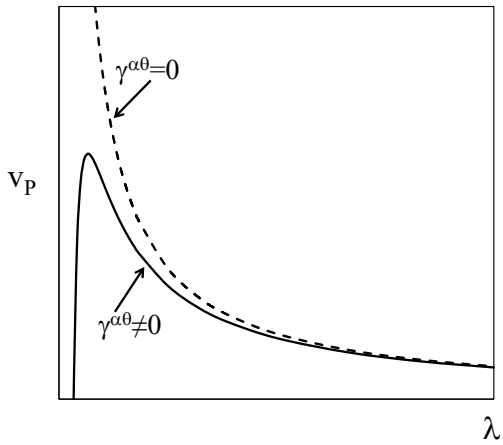


Fig.11.34- Velocidade de crescimento da perlita aumenta indefinidamente quando o espaçamento interlamelar é reduzido se $\gamma^{\alpha\theta}=0$.

A dependência do espaçamento interlamelar com a temperatura ajuda a determinar a velocidade de crescimento da perlita. Quando se calcula o espaçamento interlamelar em termos da energia superficial, tem-se dois valores extremos. No primeiro caso, quando o espaçamento é muito pequeno, uma maior fração da força motriz é usada no processo de criar grandes áreas de interfaces por unidade de volume, reduzindo a força motriz efetiva e, eventualmente, a velocidade de crescimento é reduzida. No segundo caso, quando o espaçamento é grande, a distância de difusão para o carbono torna-se muito grande, o que resulta na diminuição na velocidade de crescimento. Portanto, postula-se que o espaçamento

interlamelar ótimo é aquele que corresponde a máxima velocidade de crescimento ($dv_P/d\lambda=0$):

$$\lambda = 2\lambda_C \tag{11.19}$$

A velocidade máxima vale:

$$v_{P,max} = D_C^{\gamma}\frac{\left(c^{\gamma\alpha} - c^{\gamma\theta}\right)}{2a\,\lambda_C\left(c^{\theta} - c^{\gamma\theta}\right)} \quad \text{e} \quad \frac{\Delta G_v - \Delta G_{sup}}{\Delta G_v} = \frac{\Delta G_d}{\Delta G_v} = \frac{1}{2} \tag{11.20}$$

A velocidade de crescimento máxima ocorre quando metade da energia livre disponível é utilizada para a difusão e a outra metade para criar as interfaces α/θ.

Substituindo o valor de λ_C (equação 11.15) na equação (11.19):

$$\lambda = \frac{4\gamma^{\alpha\theta}}{\Delta H_v \Delta T}T_E \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{\text{constante}}{\Delta T} \tag{11.21}$$

O espaçamento interlamelar da perlita, λ, é inversamente proporcional ao super-resfriamento abaixo da temperatura eutetoide (ΔT), ou seja, λ diminui com a abaixamento da temperatura de transformação, como mostrado na Fig.11.35. Em uma transformação isotérmica, o espaçamento interlamelar na perlita é aproximadamente constante.

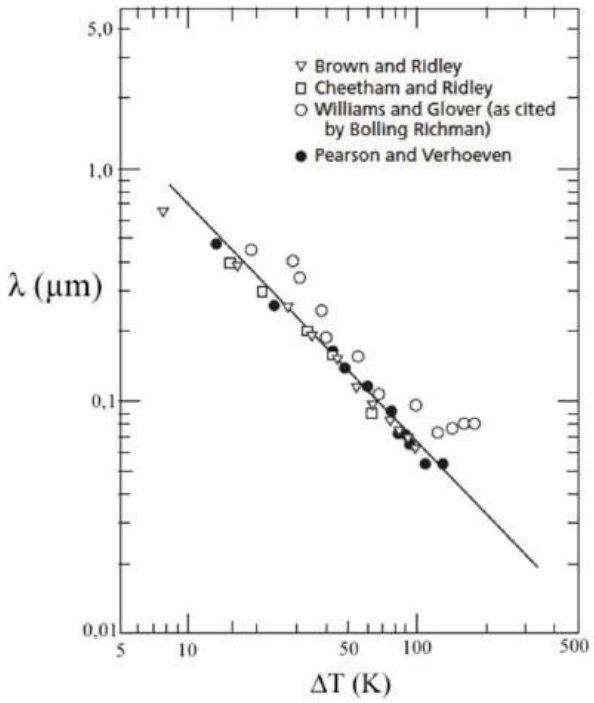


Fig.11.35- Espaçamento interlamelar como uma função do super-resfriamento. Adaptada da Ref. 11.28.

A velocidade de crescimento da perlita (v_P) é fortemente dependente da temperatura, como se pode observar na Fig.11.36. Em temperaturas abaixo da temperatura eutetoide, a velocidade de crescimento aumenta rapidamente com a diminuição da temperatura,

alcançando um máximo em ≈600ºC e então diminui em temperaturas menores.

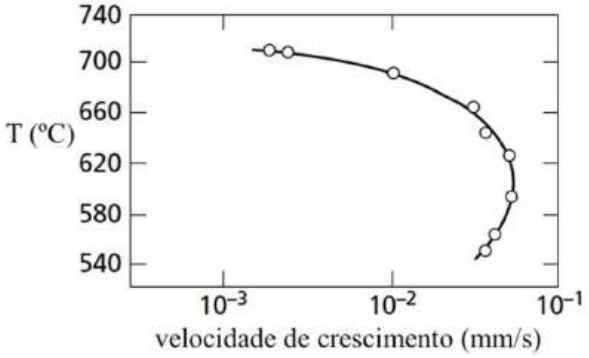


Fig.11.36- Velocidade de crescimento da perlita em função da temperatura de transformação em uma liga Fe-C de alta pureza e de composição eutetoide. Frey et al., 1953, apud Ref. 11.29. Adaptada da Ref. 11.29.

Observa-se na Fig.11.32a que o $\left(c^{\gamma\alpha} - c^{\gamma\theta}\right) \propto \Delta T$ e da equação (11.21) tem-se $\lambda \propto \left(\Delta T\right)^{-1}$. Assim, a velocidade de crescimento isotérmico da perlita é proporcional à difusividade do carbono na austenita (D_C^{γ}) e ao quadrado do super-resfriamento (ΔT):

$$v_P \propto D_C^{\gamma}\left(\Delta T\right)^2 \tag{11.22}$$

A velocidade ou taxa de crescimento da perlita aumenta quando a temperatura de transformação é abaixada, pois a força motriz da reação aumenta. Contudo, como a reação também é controlada pela difusão, a distância de difusão deve ser reduzida para compensar a diminuição na difusividade com a diminuição da temperatura. Consequentemente, quando a temperatura de transformação é abaixada, o espaçamento interlamelar é reduzido.

Suponha agora que a difusão do carbono durante o crescimento da perlita ocorre pela combinação do fluxo através do volume da austenita e através do contorno perlita/austenita (Fig.11.32b). A equação (11.18) é modificada como se segue (Ref. 11.30):

$$v_P = \frac{\left(c^{\gamma\alpha} - c^{\gamma\theta}\right)}{\left(c^{\theta} - c^{\gamma\theta}\right)}\left(2D_C^{\gamma} + \frac{12D_C^{c}\delta}{\lambda}\right)\frac{\lambda}{\lambda^{\alpha}\lambda^{\theta}}\left(1 - \frac{\lambda_C}{\lambda}\right) \tag{11.23}$$

onde D_C^{γ} e D_C^{c} são os coeficientes de difusão do carbono em volume na austenita e no contorno perlita/austenita, respectivamente, δ é a espessura do contorno, λ^{α} e λ^{θ} são as espessuras das lamelas de ferrita e cementita, respectivamente.

e) Cinética de formação da perlita

A transformação da austenita em perlita é um processo típico de nucleação e crescimento,

ou seja, a taxa de transformação depende da taxa de nucleação dos nódulos de perlita (I) e da velocidade de crescimento desses nódulos (v_P). A taxa de nucleação isotérmica da perlita, definida pelo número de núcleos que se formam por unidade de volume por segundo, diferente da velocidade de crescimento, é uma função do tempo. Na Fig.11.37 são mostradas as taxas de nucleação e de crescimento em função da temperatura. Com base nestas curvas, é possível descrever mudanças na estrutura da perlita que ocorrem em função da temperatura. A taxa de nucleação e a velocidade de crescimento aumentam com a diminuição da temperatura de transformação, ou seja, com o aumento do super-resfriamento abaixo da temperatura eutetoide. Tem sido observado que a taxa de nucleação diminui com o aumento do tamanho de grão austenítico e que a velocidade de crescimento é insensível a esse parâmetro estrutural.

Considerando uma temperatura um pouco abaixo da temperatura eutetoide (≈700ºC), a taxa de nucleação é muito baixa (≈10^{-4}núcleos/mm^3/s) e a velocidade de crescimento tem um valor finito entre 10^{-3} e 10^{-4}mm/s. Formam-se poucos núcleos de perlita e, devido a velocidade de crescimento ser relativamente alta, os núcleos crescem em grandes nódulos de perlita, muito maiores que os grãos originais de austenita. Os tempos de incubação (como o processo é difusional haverá um tempo de incubação para os átomos se rearranjarem e formarem os primeiros núcleos de perlita) e de transformação são grandes.

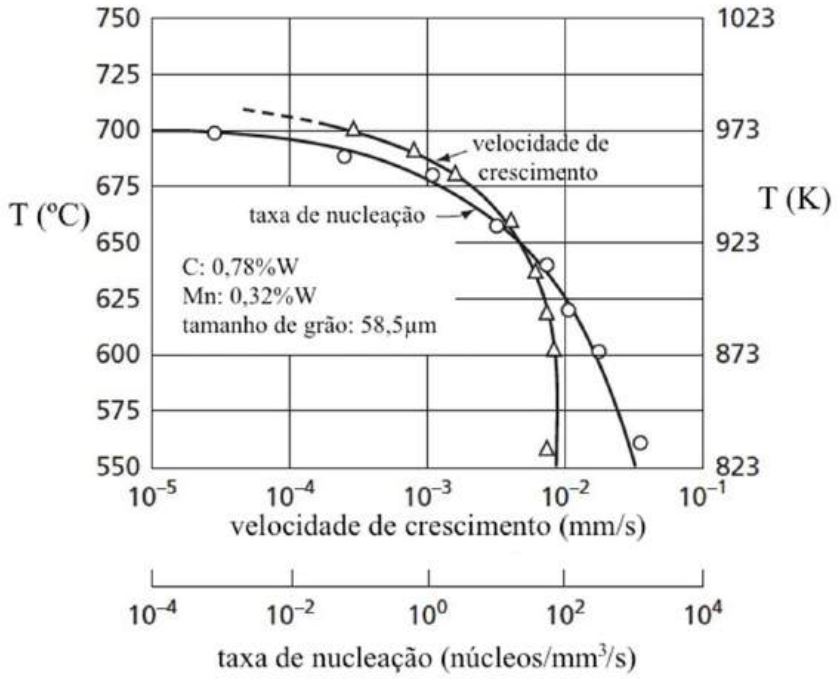


Fig.11.37- Variação de I e v_P com a temperatura para um aço eutetoide. %W - % em peso. Mehl and Dubé, 1951, apud Ref.11.29. Adaptada da Ref. 11.29.

Quando a temperatura de transformação é abaixada, a taxa de nucleação aumenta em um

ritmo muito maior que a velocidade de crescimento e forma-se um número grande de núcleos de perlita. Uma das consequências é que, no estágio inicial da transformação, os contornos de grãos de austenita tornam-se delineados por muitos nódulos de perlita que se formam ao longo deles. Existe muitos nódulos de perlita crescendo em um único grão de austenita. Na temperatura de transformação em que a taxa de nucleação é máxima, os tempos de incubação e de transformação são relativamente pequenos.

Como a taxa de nucleação não é constante com o tempo, a velocidade de crescimento pode variar de nódulo para nódulo com o tempo. Além disso, os núcleos não são distribuídos aleatoriamente e os nódulos não são esféricos. Contudo, pode-se correlacionar a fração volumétrica de perlita formada isotermicamente com o tempo usando o modelo de JMAK (equação 5.95):

$$f_P = 1 - \exp\left(-k\,t^n\right) \tag{11.24}$$

onde $\mathbf{f_P}$ é fração de perlita formada, **k** é um parâmetro relacionado à taxa de nucleação e a velocidade de crescimento e é dependente da temperatura, e **n** varia entre 1 e 4.

A cinética de transformação da austenita em perlita pode ser sumarizada em um diagrama TTT (Transformação-Tempo-Temperatura) ou de transformação isotérmica, que indica os tempos requeridos para iniciar e completar a transformação da austenita em perlita em condições isotérmicas.

Na Fig.11.38 é mostrado o diagrama TTT de um aço eutetoide. A transformação da austenita em perlita somente ocorrerá se a liga é super-resfriada abaixo da temperatura eutetoide. Como indicado pelas curvas, o tempo para a transformação iniciar e terminar depende da temperatura. À esquerda da curva de início de transformação somente austenita (que é instável) estará presente, enquanto à direita da curva de fim de transformação somente existe perlita ou **bainita** (microconstituinte que se forma a temperaturas abaixo de 500ºC). Entre as duas curvas tem-se a região da mistura de $\gamma+\alpha+\theta$, onde a austenita está no processo de transformação em perlita ou bainita, dependendo da temperatura. A perlita se forma na faixa de temperatura de aproximadamente 540 a 727ºC.

A temperaturas imediatamente abaixo da eutetoide lamelas relativamente espessas de ferrita e cementita são produzidas, ou seja, para super-resfriamentos pequenos o espaçamento interlamelar é relativamente grande (equação 11.21). A microestrutura é chamada de **perlita grossa** (Fig.11.39a). Em temperaturas próximas à eutetoide as taxas de difusão são relativamente altas e, durante a transformação, os átomos de carbono podem difundir a distâncias relativamente longas, o que resulta em lamelas mais espessas.

Com a diminuição da temperatura de resfriamento a difusividade do carbono diminui e as lamelas tornam-se progressivamente mais finas. O aumento do super-resfriamento resulta em uma diminuição do espaçamento interlamelar, o que aumenta a resistência mecânica do aço. A microestrutura produzida na vizinhança de 540ºC ("nariz" da curva) com lamelas finas de ferrita e cementita é chamada de **perlita fina** (Fig.11.39b).

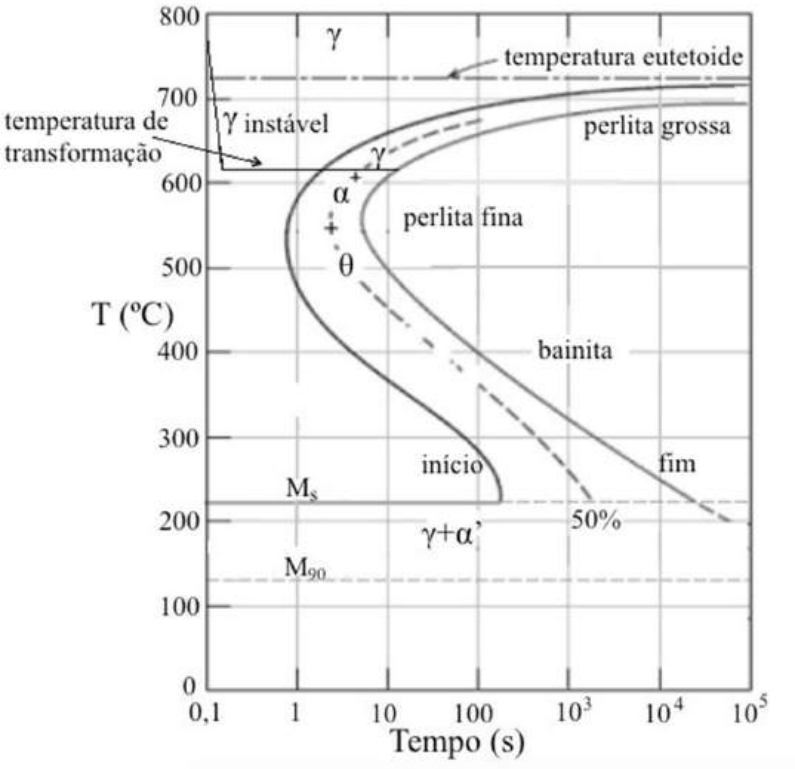


Fig.11.38- Diagrama TTT de um aço eutetoide (Fe-0,79C-0,76Mn; % em peso) austenitizado a 900ºC. γ-austenita; α-ferrita; θ-cementita; α'-martensita; Tamanho de grão austenítico=45μm. M_S- temperatura de início de formação da martensita; M_{90}- temperatura correspondente a 90% de martensita formada. Adaptada da Ref. 11.10

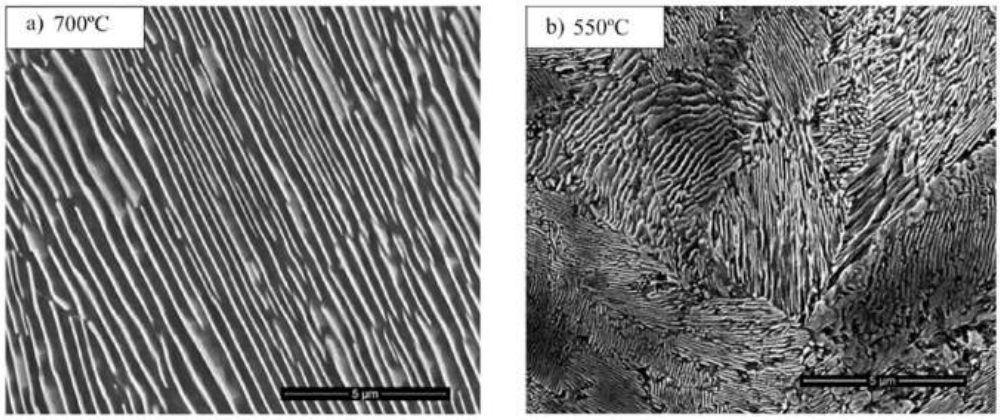


Fig.11.39- Aço eutetoide com Fe-0,80C-0,51Mn-0,18Si (% em peso): a) perlita grossa formada a 700ºC; b) perlita fina formada a 550ºC. Microscopia de eletrônica de varredura. Ref. 11.31.

Quando uma amostra de um aço eutetoide é resfriada continuamente do campo austenítico até a temperatura ambiente, observa-se que taxa de resfriamento afeta a microestrutura da perlita formada. Uma maior taxa de resfriamento produz microestrutura perlítica mais fina, ou seja, com espaçamento interlamelar menor (Fig.11.40).

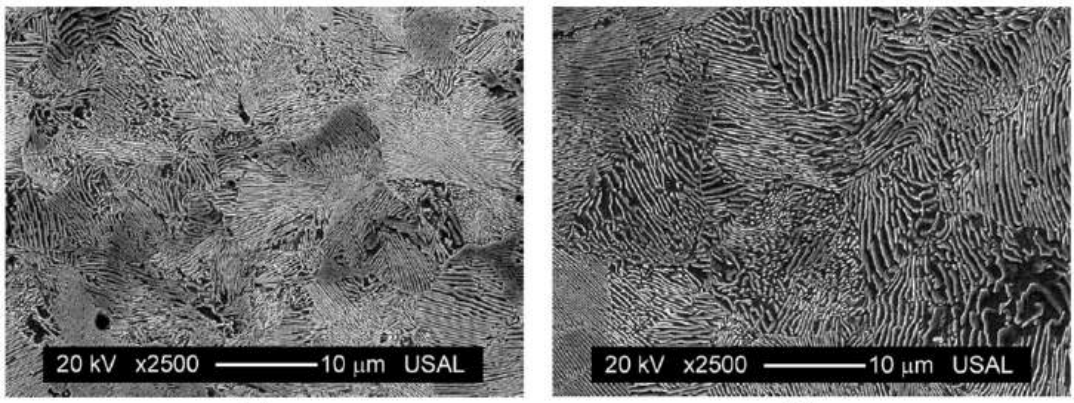


Fig.11.40- Aço eutetoide com Fe-0,79C-0,68Mn-0,21Si-0,21Cr-0,06V (% em peso): a) resfriamento ao ar; perlita mais fina: λ=0,16μm; b) resfriamento dentro do forno; perlita mais grossa: λ=0,26μm. Microscopia de eletrônica de varredura. Ref. 11.32.

Para ligas Fe-C com outras composições, uma fase proeutetoide (ferrita ou cementita) irá coexistir com a perlita. Dessa forma, também deve ser incluída no diagrama de transformação isotérmica a curva adicional que corresponde a uma transformação proeutetoide (Fig.11.41).

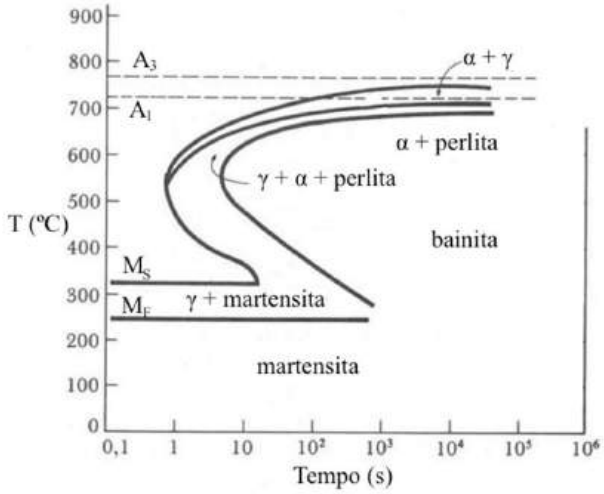


Fig.11.41- Diagrama TTT de um aço hipoeutetoide (Fe-0,50C-0,91Mn; % em peso) austenitizado a 910ºC. M_S e M_F- temperaturas de início e de fim de formação da martensita, respectivamente. Adaptada da Ref. 11.10.

f) Elementos de liga e formação da perlita

Os elementos de liga (X) influenciam a transformação da austenita em perlita de várias maneiras. Um elemento de liga pode mudar a temperatura eutetoide e, por consequência, a

forma dos diagramas de fases Fe-C-X. Elementos, tais como: Mn e Ni, que tendem a estabilizar a austenita, agem para diminuir a temperatura eutetoide. Os elementos, tais como: Cr, Mo e Si, tendem a tornar a ferrita mais estável e aumentam a temperatura eutetoide (Fig.11.11).

A presença de um elemento de liga pode mudar a taxa na qual a transformação da austenita em perlita ocorre. Em geral, o único elemento que não retarda a transformação perlítica é o Co. Todos os outros elementos de liga nos aços agem retardando a transformação, ou seja, a taxa de transformação dos aços com elementos de liga é usualmente mais lenta que nos aços Fe-C (sem elementos de liga).

Vários elementos de liga podem particionar entre a ferrita e cementita na perlita, como um resultado da transformação da austenita em perlita. Isso significa que o elemento de liga que estava em solução sólida na austenita não ficará apenas na fase ferrita após a transformação. Parte do elemento de liga pode ser incorporado na cementita, o que significa que a cementita na perlita não é simplesmente Fe_3C, mas pode ter alguns átomos de Fe trocados por átomos do elemento de liga.

A influência de alguns elementos de liga no espaçamento interlamelar da perlita é mostrada na Fig.11.42, que representa $1/\lambda$ como uma função da temperatura de transformação para quatro aços eutetoides contendo de 0,4 a 1,8% em peso de Cr e dois aços eutetoides com 1,08 e 1,8% em peso de Mn. Observa-se que o aumento no teor de Cr desloca os valores (linhas retas) para cima, enquanto o aumento no teor de Mn desloca as retas em sentido oposto, em relação à linha tracejada corresponde a liga Fe-C. Para uma dada temperatura de transformação, adições de Mn aumenta o espaçamento interlamelar e adições de Cr diminuem o espaçamento interlamelar.

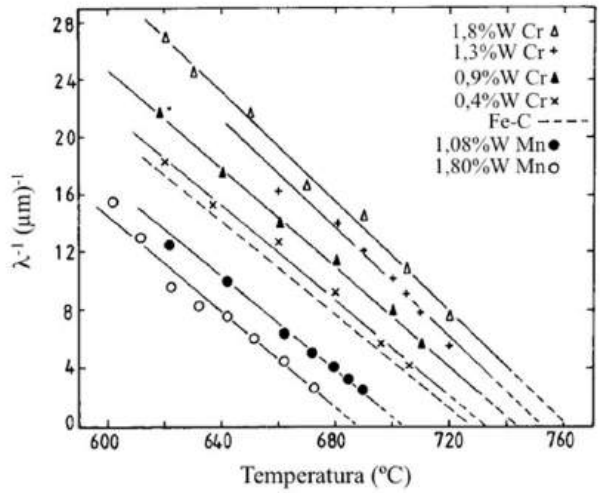


Fig.11.42- Espaçamento interlamelar para aços eutetoides contendo adições de Mn e Cr. %W - % em peso. Adaptada da Ref. 11.6.

g) Perlita divorciada

A microestrutura do aço completamente perlítica com estrutura lamelar tem uma dureza alta e isso é uma desvantagem quando o aço tem que ser usinado na sua fase de preparação. Portanto, o aço tem que ser amaciado antes da fabricação e do tratamento térmico de endurecimento final da peça, como é o caso dos rolamentos. O aço com microestrutura perlítica pode ser amaciado por um longo tratamento térmico a temperaturas onde somente a cementita e ferrita são estáveis, fazendo com que as camadas de cementita esferoidizem. Um outro método mais econômico envolve o reaquecimento do aço de modo que sua microestrutura se torne quase completamente austenítica, mas com aproximadamente 4% de partículas esféricas de cementita não dissolvida. No resfriamento através da temperatura eutetoide, as partículas de cementita crescem pela absorção do excesso de carbono que é rejeitado para a austenita quando a ferrita cresce. A microestrutura final consiste em partículas de cementita coalescidas e dispersas em uma matriz ferrítica, denominada de **perlita divorciada**.

Assim, além da formação da perlita lamelar, em que a ferrita e cementita crescem cooperativamente, pode ocorrer a formação da perlita divorciada, desde que exista uma distribuição apropriada de partículas de cementita proeutetoide na matriz austenítica antes de se alcançar a temperatura eutetoide, como ilustrado na Fig.11.43.

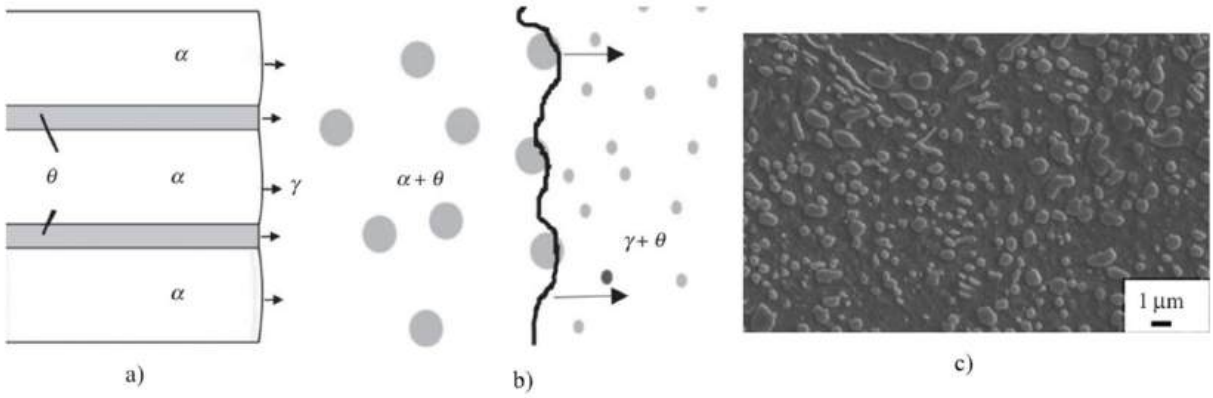


Fig.11.43- Avanço da interface durante a formação da a) perlita lamelar; b) perlita divorciada; c) microestrutura da perlita divorciada: austenitização a 800ºC e transformação isotérmica da austenita a 710ºC; aço com Fe-0,98C-0,3Mn-0,25Si-1,5Cr-0,18Ni (% em peso). Ref. 11.30.

11.4.5 Bainita

a) Introdução

Como já foi descrito, na transformação reconstrutiva ocorre a difusão de todos os átomos durante a nucleação e crescimento do produto da decomposição da austenita, sendo os principais produtos dessa transformação a ferrita (α) e a perlita (P). Essas transformações

ocorrem a altas temperaturas. A temperaturas mais baixas é possível a austenita se transformar em ferrita de Widmanstätten (α_W) que cresce, sem difusão dos solutos substitucionais, à uma taxa controlada pela difusão do carbono na austenita à frente interface.

Entre as transformações da austenita em ferrita, perlita ou ferrita de Widmanstätten a altas temperaturas (≈550 a 720ºC) e em martensita a baixas temperaturas (M_S), ocorre a transformação da austenita em **bainita**. A bainita consiste em agregados de placas de ferrita separadas por partículas de cementita, martensita e/ou austenita retida. Os agregados de placas de ferrita são denominados de feixes e as placas dentro de cada feixe são as subunidades.

Existem três principais definições para a bainita, mas não existe consenso entre os pesquisadores sobre elas, pois as definições não podem ser simultaneamente verdadeiras. A definição pela microestrutura estabelece que a bainita, diferente da perlita, é um produto não lamelar da decomposição eutetoide da austenita, formado pelo mecanismo não cooperativo ou difusional. A definição do relevo da superfície descreve a bainita como um produto com morfologia de placas de ferrita formadas pelo mecanismo de cisalhamento, que produz um relevo da superfície associado com uma deformação de plano invariante. A definição pela cinética de transformação global incorpora a existência de uma temperatura superior limite bem abaixo da temperatura eutetoide, o fenômeno de transformação incompleta e considera que a bainita tem uma curva "C" separada no diagrama TTT (Fig.11.44).

A microestrutura bainítica pode ser obtida pelo processo de resfriamento contínuo ou pela transformação isotérmica. No resfriamento contínuo, os elementos de liga nos aços tendem a retardar a transformação da austenita em ferrita e perlita, favorecendo a formação da bainita. Na transformação isotérmica, a formação da bainita ocorre na faixa de temperatura de ≈250 a 550ºC e a estrutura da bainita é função da temperatura, sendo as duas principais formas: bainita superior e bainita inferior.

Na Fig.11.44 é ilustrada esquematicamente a sequência de possíveis transformações da austenita em função da temperatura de transformação isotérmica. A formação da bainita ocorre em uma faixa de temperatura entre o início da transformação martensítica (descrita no Cap.10) e as temperaturas de formação da ferrita e perlita.

b) Microestrutura dos aços bainíticos

A transformação bainítica apresenta complexidades em relação ao seu mecanismo de formação, cinética e a aparente diversidade das microestruturas que são encontradas. Ao longo dos anos, diversas classificações foram propostas para descrever as microestruturas bainíticas. Em geral, a microestrutura da bainita é constituída por ferrita (ferrita bainítica) e

outras fases como cementita, austenita retida, martensita ou uma mistura dessas, as quais podem ser encontradas sob diversas morfologias na microestrutura.

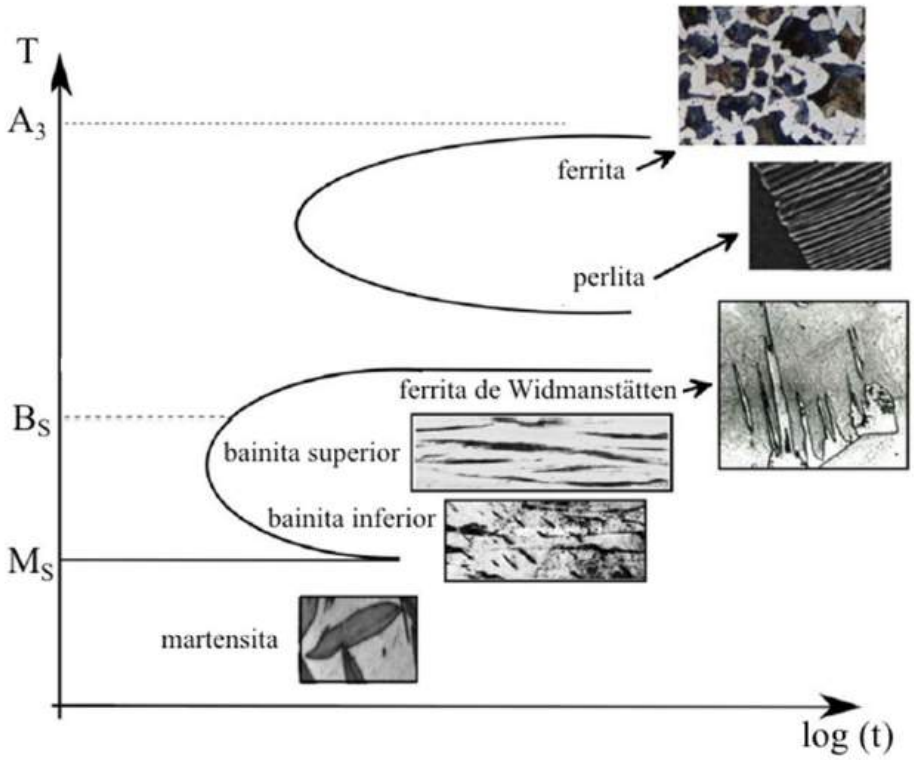


Fig.11.44. Ilustração das microestruturas que podem se formar na decomposição isotérmica da austenita. B_S: temperatura de início de formação da bainita. Adaptada da Ref. 11.2.

A classificação mais genérica de bainita é baseada na temperatura de transformação e na conhecida diferença de distribuição de carbonetos entre a bainita superior, formada a temperaturas mais altas com carbonetos entre as placas de ferrita, e a bainita inferior, formada a temperaturas mais baixas com carbonetos no interior das placas de ferrita.

Ohtani et al. (Ref. 11.33) classificaram a bainita em aços de baixo carbono com base na distribuição de carbonetos em três tipos: o tipo I é livre de carbonetos; o tipo II tem plaquetas de carbonetos entre as ripas de ferrita, como na bainita superior; o tipo III é similar à bainita inferior, com uma pequena quantidade de plaquetas de carbonetos precipitados dentro da ferrita e alinhados em uma certa direção.

Bramfitt e Speer (Ref. 11.34) propuseram uma classificação morfológica da bainita identificada como B_1, B_2 e B_3, para aços transformados em resfriamento contínuo ou isotermicamente. Os três principais tipos de bainita são baseados na morfologia acicular da ferrita (sem distinção entre ripas ou placas) e são diferenciados pela forma dos carbonetos e/ou fases associadas com a ferrita.

- ✓ B1: a ferrita acicular está associada com carbonetos dentro das ripas ou placas.

- ✓ B2: a ferrita acicular está associada partículas ou filmes de cementita e/ou austenita retida entre as ripas ou placas.
- ✓ B3: a ferrita acicular está associada com regiões discretas de austenita retida ou produtos de transformação secundária (martensita ou perlita).

Mais recentemente, Zajac et al. (Ref. 11.35) providenciaram uma termologia unificada que pode ser aplicada para a bainita de baixo e alto carbono. Nessa classificação, a bainita é dividida em três grupos de acordo com a morfologia da ferrita bainítica e das segundas fases (Fig.11.45):

- ✓ bainita granular com ferrita bainítica irregular;
- ✓ bainita superior com ferrita bainítica em ripas e segundas fases nos contornos das ripas;
- ✓ bainita inferior com cementita dentro das ripas ou placas de ferrita bainítica.

Na bainita totalmente livre de carbonetos, a precipitação de cementita durante a transformação bainítica é suprimida em aços de baixo carbono com a adição de Si (>1% em peso), um bem conhecido inibidor da formação de carbonetos nos aços. O carbono que é rejeitado pela ferrita bainítica enriquece a austenita residual, desse modo, estabilizando-a (parcialmente ou totalmente) abaixo da temperatura ambiente. A microestrutura consiste em ripas de ferrita bainítica entrelaçadas com filmes finos de austenita não transformada.

A **bainita granular** (BG) é usualmente encontrada em aços bainíticos de baixo e médio carbono resfriados continuamente. Por meio da microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura, observa-se que a bainita granular é constituída de ilhas de austenita retida (AR) e/ou MA (martensita e austenita retida) em uma matriz de ferrita bainítica. Na Fig.11.46a é mostrada a microestrutura obtida por microscopia eletrônica de varredura da bainita granular, onde as regiões de maior relevo são o microconstituinte MA, enquanto o fundo (cinza escuro) é a ferrita bainítica. Uma característica da bainita granular é a ausência de carbonetos. A bainita granular é usualmente obtida em taxas de resfriamento não muito altas. Além do resfriamento, o tamanho de grão da austenita prévia também afeta a morfologia da bainita no resfriamento contínuo, favorecendo a formação de bainita granular em grãos austeníticos mais grosseiros.

A bainita em ripas livre de carbonetos (BR) se assemelha à bainita granular, pois ambas são livres de carbonetos e, essencialmente, são formadas pelo mesmo mecanismo de transformação. A diferença da bainita em ripas em relação a bainita granular é a morfologia da austenita retida e/ou do constituinte MA (martensita e austenita retida). Na bainita em ripas, a austenita retida e/ou MA está nos contornos das ripas, como mostrado na Fig.11.46b.

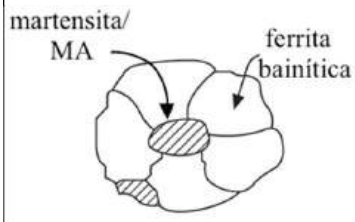
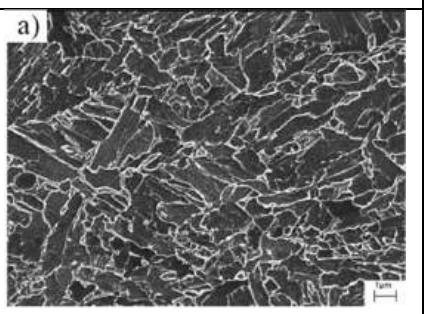
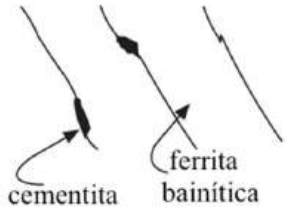
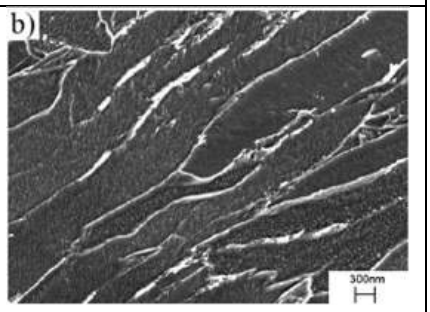
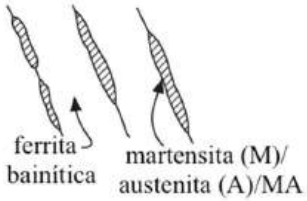
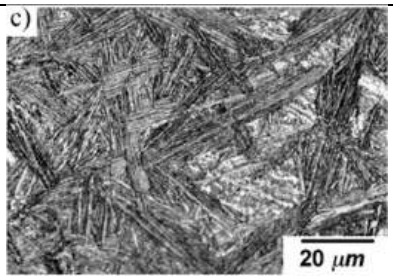
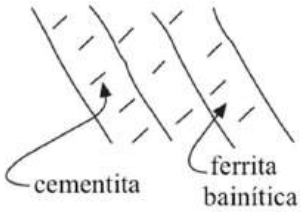
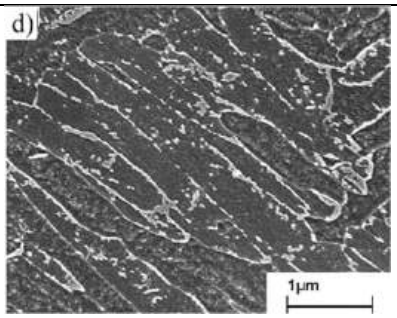
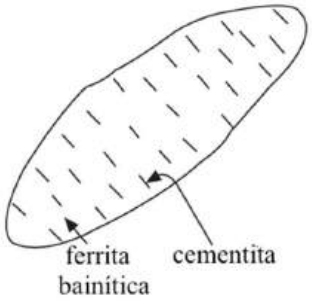
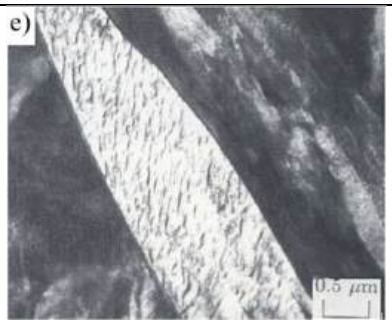
Tipo	Morfologia	Descrição da bainita	Microestrutura
Bainita granular	Ferrita irregular com MA		
Bainita superior em ripas	Ferrita em ripas com cementita nos contornos das ripas		
Bainita em ripas livre de cementita	Ferrita em ripas com MA nos contornos das ripas		
Bainita inferior em ripas	Ferrita em ripas com cementita dentro das ripas de ferrita		
Bainita inferior em placas	Ferrita em placas com cementita dentro das placas de ferrita		

Fig.11.45- Classificação morfológica da bainita baseada no esquema proposto por Zajac et al. (Ref. 11.35); Adaptada da Ref. 11.36. Micrografias: a), b) e d) Ref. 11.35; c) Ref. 11.37; e) Ref. 11.38.

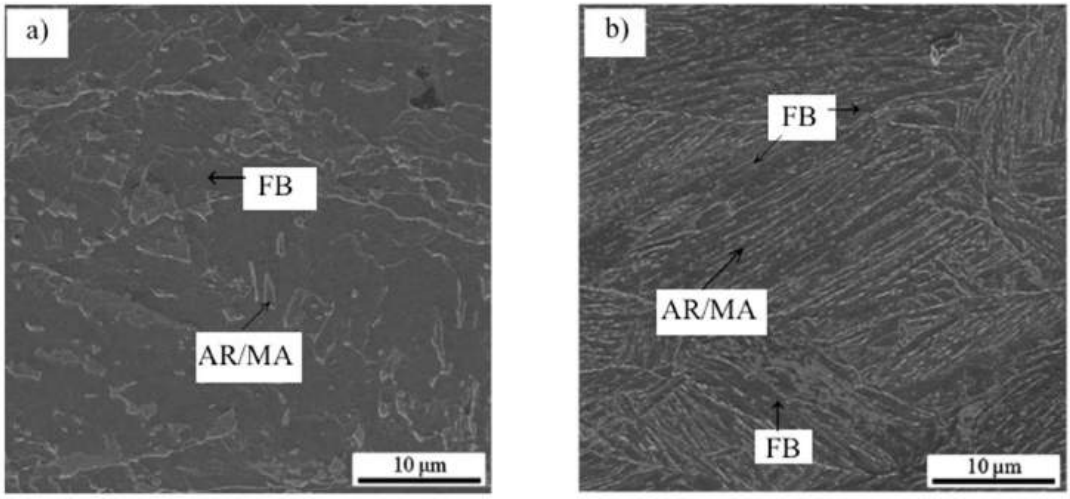


Fig.11.46- Microscopia eletrônica de varredura de um aço bainítico: a) formado apenas de bainita granular; b) formado apenas de bainita em ripas. FB: ferrita bainítica; AR: austenita retida; MA: martensita-austenita retida. Adaptada da Ref. 11.39.

c) Bainita superior e bainita inferior

A bainita formada isotermicamente, proveniente da transformação completa da austenita, é geralmente descrita na literatura como uma microestrutura composta por uma mistura não lamelar de ferrita e carbonetos. Ela pode ser classificada em dois tipos principais: - bainita superior e bainita inferior.

c.1) Bainita superior

A bainita superior se forma isotermicamente a altas temperaturas (aproximadamente entre 550ºC e 350ºC). A microestrutura da bainita superior consiste em finas placas de ferrita, cada uma com espessura de ≈0,2µm e comprimento de ≈10µm. As placas crescem de forma agrupada formando feixes. Em cada um dos feixes as placas são paralelas e possuem orientações cristalográficas idênticas. As placas individuais dos feixes são denominadas **subunidades da bainita**. Normalmente, elas são separadas por contornos com baixa desorientação e por partículas de cementita e/ou austenita (Fig.11.47). Os detalhes microestruturais da bainita só podem ser observados por microscopia eletrônica.

A bainita superior evolui em estágios distintos, começando com a formação de finas placas de ferrita e seguindo com a precipitação de carbonetos. A ferrita tem uma baixa solubilidade de carbono (<0,02% em peso). Com o crescimento da ferrita, a austenita remanescente enriquece em carbono e, eventualmente, cementita precipita de camadas de austenita remanescentes entre as subunidades de ferrita. A quantidade de cementita depende da concentração de carbono da liga.

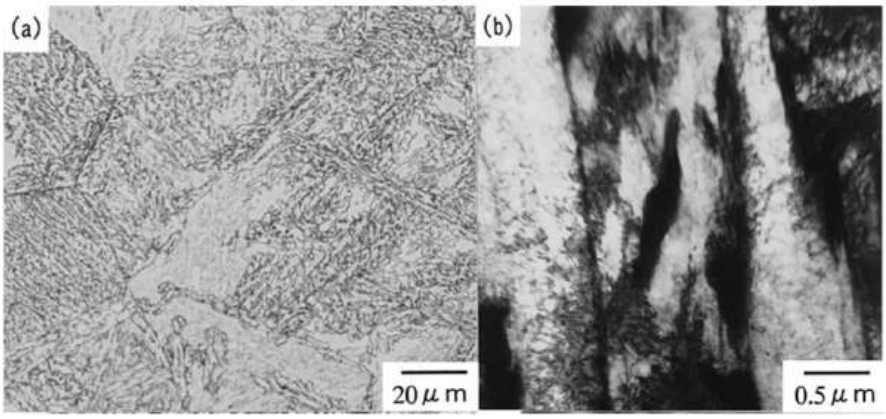


Fig.11.47- Microestrutura da bainita superior com austenita retida e cementita entre as placas de ferrita. Aço com Fe-0,6C-1,5Si-1,5Mn (% em peso) transformado a 450ºC por 1000s: a) microscopia óptica; b) microscopia eletrônica de transmissão. Ref. 11.40.

Se uma certa quantidade de elementos de liga que retardam a formação da cementita é adicionada ao aço, como Si ou Al, a formação da cementita pode ser suprimida. A microestrutura da bainita superior será formada de ferrita bainítica e austenita retida enriquecida de carbono (Fig.11.48). A microestrutura pode conter também martensita, se ocorrer a decomposição da austenita residual durante o resfriamento até temperatura ambiente.

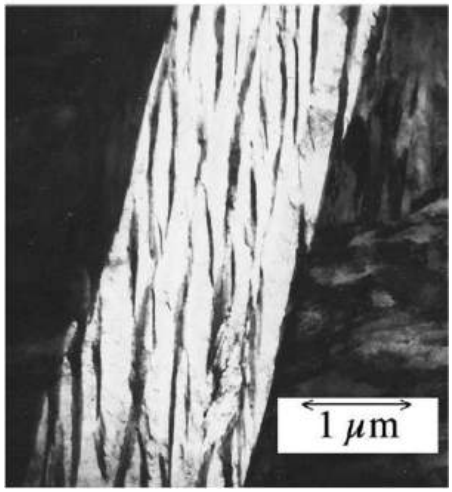


Fig.11.48- Microestrutura da bainita superior: feixe de bainita com filmes de austenita retida separando as subunidades de bainita; região escura em torno do feixe é martensita. Aço com Fe-0,43C-2,02Si-3,0Mn (% em peso) transformado a 360ºC por 115min. Ref. 11.41.

c.2) <u>Bainita inferior</u>

A bainita inferior se forma isotermicamente a temperaturas mais baixas (aproximadamente entre 350ºC e 250ºC), sendo que a temperatura de transformação que separa os dois tipos de bainita depende do teor de carbono. A bainita inferior possui

microestrutura (finas placas de ferrita, cada uma com espessura de ≈0,2μm e comprimento de ≈10μm) e características cristalográficas similares as apresentadas pela bainita superior. A maior diferença está na precipitação da cementita no interior das finas placas de ferrita (Fig.11.49). Existem dois tipos de precipitados de cementita: o que cresce a partir da austenita enriquecida em carbono e que separa as plaquetas de ferrita bainítica, e uma segunda cementita que precipita a partir da ferrita saturada dentro da plaqueta de ferrita.

As partículas de cementita na bainita inferior normalmente precipitam em arranjos paralelos em torno de 60º com o eixo da placa de ferrita bainítica. Não é necessário que o carboneto da ferrita seja cementita. Dependendo da composição química e da temperatura de transformação, outros tipos de carbonetos de transição podem ser formados primeiro. Por exemplo, em aços com alto teor de carbono contendo mais que 1% de silício (retarda a formação da cementita) pode-se observar a precipitação de carbonetos épsilon (estrutura hexagonal, contendo 8,4% em peso de carbono) na ferrita bainítica.

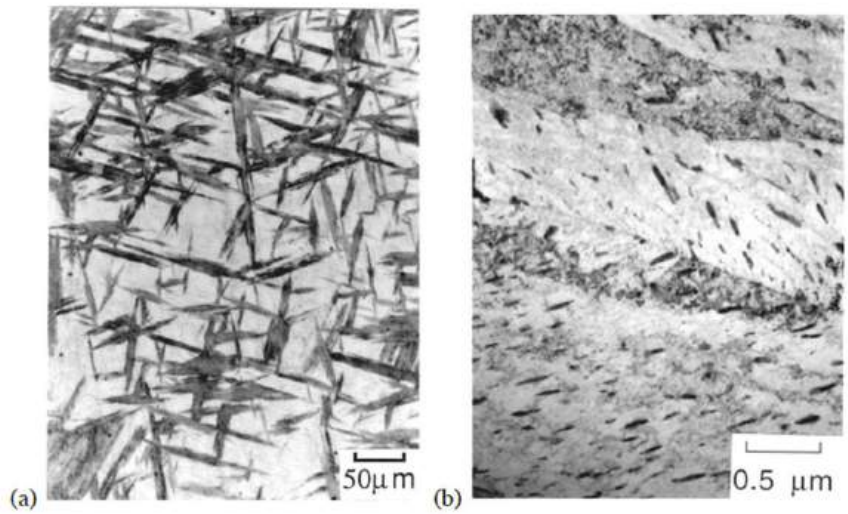


Fig.11.49- a) Microscopia óptica ilustrando os feixes de bainita inferior na liga (Fe-0,3C-4,0Cr; % em peso) parcialmente transformada a 395ºC; a fase clara é martensita. b) Correspondente micrografia eletrônica de transmissão ilustrando as subunidades de bainita inferior. Ref. 11.42.

Os carbonetos na bainita inferior são extremamente finos, com espessura de apenas alguns nanômetros e cerca de 500nm de comprimento. Uma vez que eles precipitam no interior da ferrita, uma pequena quantidade de carbono é particionada para a austenita residual. Isso significa que um número pequeno de carbonetos finos precipita entre as ripas de ferrita, quando comparado com a bainita superior. Uma consequência importante é que a bainita inferior usualmente apresenta maior tenacidade que a bainita superior, apesar de possuir maior resistência mecânica.

c.3) Transição da bainita superior para bainita inferior

Acredita-se que a transição entre a bainita superior e a bainita inferior ocorra em uma estreita faixa de temperaturas. É possível que ambas as bainitas se formem durante a transformação isotérmica próxima à temperatura de transição. A diferença entre a bainita superior e a bainita inferior está relacionada com a competição entre a taxa na qual os carbonetos podem precipitar na ferrita e a velocidade com que o carbono é particionado da ferrita supersaturada para a austenita (Fig.11.50).

A bainita superior se forma a altas temperaturas, permitindo que o excesso de carbono particione para a austenita antes que ele possa precipitar na ferrita, ou seja, a altas temperaturas, a difusão é tão rápida que não há tempo para ocorrer a precipitação de carbonetos na ferrita. Na bainita inferior, a difusão mais lenta, associada à redução da temperatura de transformação, favorece a precipitação de uma fração do carbono na ferrita supersaturada. Assim, os carbonetos precipitam no interior da ferrita, resultando em uma correspondente redução da quantidade de carbonetos precipitados entre as finas placas de ferrita.

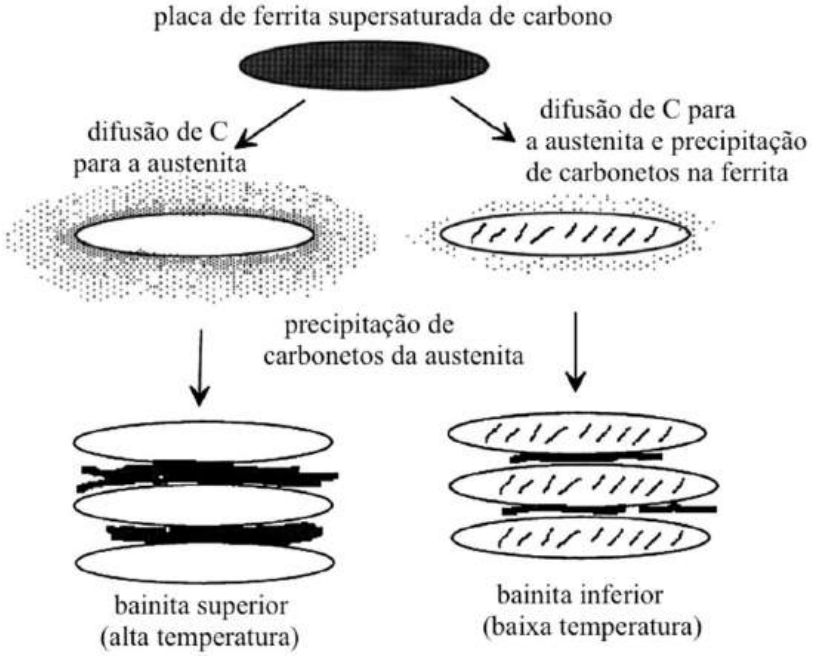


Fig.11.50- Representação esquemática da transição da bainita superior para a bainita inferior. Adaptada da Ref. 11.2.

Uma consequência observada no mecanismo de transição de bainita superior para a bainita inferior é que, em aços com alto teor de carbono é possível obter apenas bainita inferior. A maior quantidade de carbono que fica aprisionada na ferrita durante a transformação não tem velocidade de difusão suficiente para escapar para a austenita,

tornando inevitável a precipitação na ferrita. Em aços com baixo teor de carbono, somente a bainita superior é obtida pela transformação em todas as temperaturas entre o fim de formação da perlita e o início da formação da martensita.

d) Bainita nanoestruturada

A bainita nanoestruturada tem uma microestrutura consistindo em finas plaquetas de ferrita (espessura menor que 50nm) separadas por filmes de austenita retida rica em carbono e livres de carbonetos.

A teoria da transformação bainítica permite estimar a temperatura mais baixa na qual a bainita pode ser induzida a crescer. Verifica-se que a temperatura de início de formação da bainita diminui quando o teor de carbono aumenta, como ocorre com a temperatura de início de formação da martensita. Em princípio, não existe um limite inferior para a temperatura na qual a bainita pode ser gerada, mas a taxa na qual a bainita se forma diminui acentuadamente quando a temperatura de transformação é reduzida. Produzir bainita à temperatura ambiente pode levar centenas ou milhares de anos.

Para fins práticos, o tempo de transformação de dezenas de dias é razoável, o que corresponde a um teor de carbono no aço em torno de 1% em peso. A temperatura de transformação da austenita em bainita nanoestruturada varia de 200 a 300ºC. Nos aços bainíticos nanoestruturados, as adições de Co e Al aumentam a cinética de transformação da austenita em bainita. O Si é adicionado em torno de 1,5% em peso com o objetivo de retardar e, em alguma extensão, evitar a precipitação da cementita durante a transformação bainítica.

Na Fig.11.51 é mostrada a micrografia eletrônica de transmissão da bainita nanoestruturada obtida pela transformação da austenita a 200°C por 5 dias de tratamento térmico, em um aço com Fe-0,98C-1,46Si-1,89Mn-0,26Mo-1,26Cr (% em peso). As placas de ferrita têm uma espessura de 20-40nm.

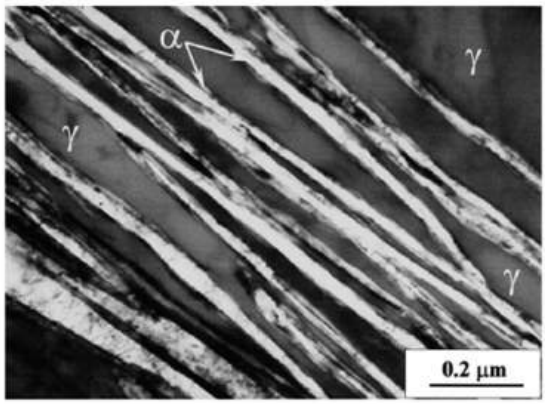


Fig.11.51- Bainita nanoestruturada transformada a 200ºC por 5 dias. Ref. 11.43.

A bainita nanoestruturada obtida pela transformação a baixa temperatura é a mais dura de todas (700HV, 2500MPa), tem considerável ductilidade e tenacidade (30 a 40MPa.$m^{1/2}$) e não requer na sua produção processamento mecânico ou resfriamento rápido.

e) Mecanismos da transformação bainítica

Desde que a bainita se forma na faixa de temperatura entre as transformações difusionais e martensíticas, existe um desejo natural de relacionar a bainita à perlita ou à martensita. Portanto, existem controvérsias sobre o mecanismo atômico de formação da bainita, o que indiscutivelmente faz da transformação bainítica a transformação de fase de estado sólido mais difícil de entender.

Duas teorias têm sido desenvolvidas para explicar o mecanismo atômico de formação da bainita. Uma teoria invoca que a transformação bainítica é controlada pela difusão do carbono na nucleação e no crescimento da ferrita. A segunda teoria estabelece que uma subunidade de ferrita bainítica nucleia como a martensita, mas com a partição do carbono intersticial, e que o crescimento da ferrita é adifusional. Como a transformação ocorre em temperaturas relativamente altas, o excesso de carbono é posteriormente rejeitado e precipita na austenita residual, no caso da bainita superior, e também pode precipitar no interior da subunidade de ferrita, no caso da bainita inferior.

Existe uma preponderância de evidências científicas e um consenso entre os cientistas de que o crescimento da ferrita ocorre pelo mecanismo de cisalhamento, mas a possibilidade de ocorrer alguma difusão intersticial durante o crescimento não pode ser inteiramente descartada.

Conclui-se que existem três possibilidades em relação ao papel do carbono na formação da bainita. O carbono pode particionar durante o crescimento de modo que a ferrita nunca deve conter qualquer excesso de carbono. Por outro lado, o crescimento pode ser adifusional com o carbono sendo aprisionado pelo avanço da interface. Finalmente, existe um caso intermediário no qual algum carbono pode difundir com o restante sendo aprisionado, deixando a ferrita parcialmente supersaturada. Portanto, é mais difícil determinar o preciso papel do carbono durante o crescimento da ferrita bainítica do que na martensita.

e.1) Morfologia do feixe de bainita

A bainita superior e a bainita inferior consistem em agregados de placas de ferrita separadas por austenita não transformada, martensita ou cementita. Os agregados são denominados de feixes e as placas dentro dos feixes são as subunidades. A morfologia do

feixe é de uma placa cuneiforme e as subunidades que constituem o feixe tem a morfologia de placa lenticular ou ripas (Fig.11.52). As dimensões de uma subunidade são uniformes dentro de um feixe. Como a martensita, placas de ferrita bainítica tendem a se formar a temperaturas mais baixas e em ligas com maiores concentrações de carbono.

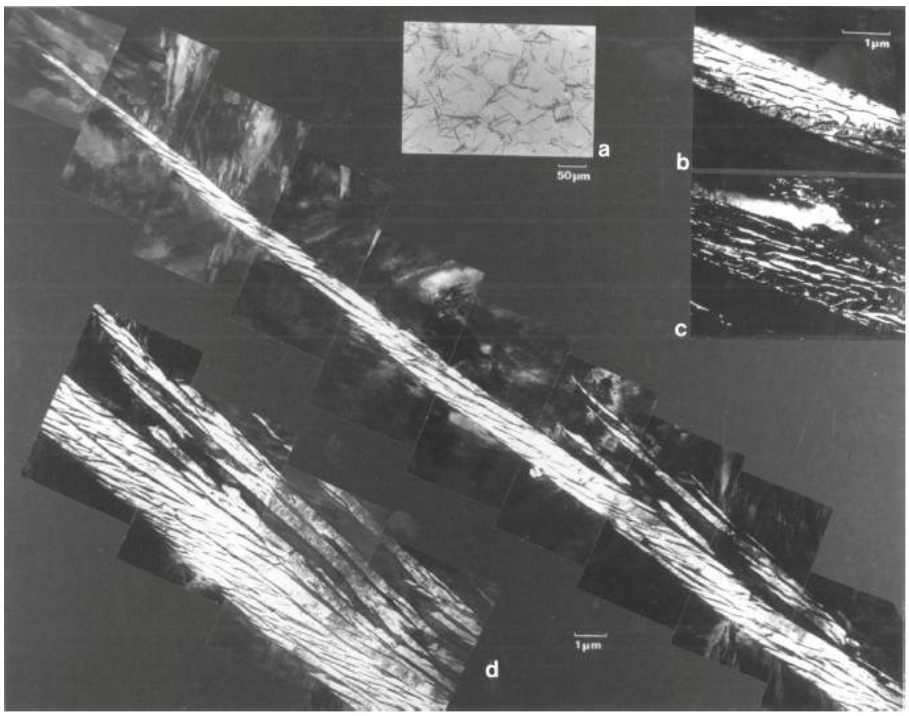


Fig.11.52- Micrografia eletrônica de transmissão de um feixe de bainita superior em uma liga (Fe-0,43C-2Si-3Mn; % em peso) parcialmente transformada: a) micrografia óptica; b, c) micrografia de transmissão em campo claro e corresponde imagem em campo escuro da austenita retida entre as subunidades; d) montagem mostrando a estrutura do feixe. Ref. 11.42.

e.2) <u>Deformação de forma</u>

O crescimento da ferrita bainítica causa uma mudança de forma, ou seja, um relevo na superfície (Fig.11.53) identificada como uma deformação de plano invariante, com uma grande componente de deformação de cisalhamento (s=0,24), além da deformação de volume (δ=0,03). A deformação envolve movimento coordenado de átomos à medida que a transformação progride e tem sido demonstrado, usando técnicas de alta resolução, que o Fe e os solutos substitucionais, tais como: Mn, Si, Ni, Mo e Cr, permanecem fixos (congelados) em suas posições originais durante a transformação bainítica, ou seja, os átomos substitucionais não difundem durante a transformação. Tais movimentos coordenados não podem ser sustentados através dos contornos de grãos da austenita, de modo que as placas de bainita são confinadas nos grãos austeníticos quando elas crescem. Isso não ocorre no crescimento dos produtos das transformações reconstrutivas, tais como: ferrita alotriomórfica,

massiva e perlita, o qual não é impedido pelos contornos de grãos.



Fig.11.53- Micrografia mostrando o relevo da superfície associada com a bainita superior formada a 450ºC em aço com 1,48% em peso de C. Ref. 11.44.

Resultados experimentais revelaram deformação plástica na austenita adjacente às placas de ferrita bainítica. Isso usualmente não ocorre na formação da martensita, cuja deformação tende a ser acomodada elasticamente. A alta temperatura de transformação bainítica diminui a tensão de escoamento da austenita, produzindo relaxação plástica. Isso é um ponto importante, pois a deformação da austenita para prematuramente o crescimento das placas de ferrita, antes que eles encontrem um obstáculo, como o contorno de grão da austenita. Portanto, uma nova subunidade de bainita deve nuclear para propagar a transformação ainda mais, formando a característica morfologia de feixes (Fig.11.52).

O movimento de átomos intersticiais durante a mudança na estrutura cristalina não influencia o desenvolvimento do relevo na superfície. Inversamente, a observação do relevo não pode produzir informações sobre se ocorre difusão do carbono durante a transformação ou não.

A ferrita bainítica cresce na forma de finas placas para minimizar a energia de deformação devido à deformação de forma. Dois fatores afetam a espessura das placas de bainita: - a tensão escoamento da austenita; - a variação da energia livre de Gibbs (força motriz) necessária para a nucleação. Portanto, a tensão de escoamento da austenita deve ser considerada em qualquer avaliação da espessura das placas de ferrita. As placas devem tornar-se mais finas a baixas temperaturas, porque a tensão de escoamento da austenita será maior (Fig.11.54). Assim, uma austenita mais resistente e uma maior força motriz (maior taxa de nucleação) resulta em uma microestrutura mais refinada, ou seja, em uma menor espessura da placa de bainita.

Quando a bainita se forma a altas temperaturas, a mudança de forma devido à transformação de cisalhamento causa deformação plástica e, consequentemente, o acúmulo de discordâncias nas fases matriz e produto. Usando microscopia eletrônica de transmissão, tem-se mostrado que a densidade de discordâncias da bainita formada a 650ºC na liga Fe-0,07C-0,23Ti (% em peso) é $\approx 4x10^{14}m^{-2}$. É útil comparar com a densidade de discordâncias na ferrita alotriomórfica obtida pela transformação da mesma liga a 800ºC, cujo valor é $0,5x10^{14}m^{-2}$.

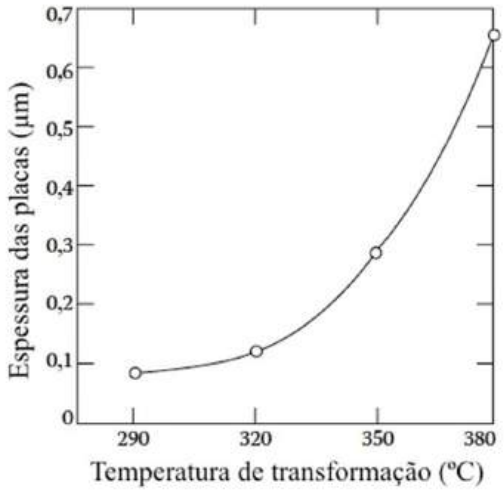


Fig.11.54- Espessura das placas de bainita em função da temperatura de transformação: aço contendo Fe-0,65 a 0,99C-2 a 2,78Si (% em peso), com ou sem Cr. Adaptada da Ref. 11.45.

f) Termodinâmica e cinética

Como a bainita se forma a altas temperaturas, onde o carbono pode escapar da placa de ferrita em frações de segundo, torna-se difícil medir diretamente sua composição original. A possibilidade de que uma pequena fração de carbono possa ser particionada durante o crescimento não pode ser descartada, mas **existe pouca dúvida de que a ferrita bainítica é inicialmente supersaturada em carbono**. O crescimento da bainita abaixo da temperatura B_S (temperatura de início de formação da bainita) envolve a sucessiva nucleação e o crescimento por cisalhamento de subunidades ou placas de ferrita bainítica.

Suponha que a placa de ferrita bainítica se forme sem difusão, mas que qualquer excesso de carbono é logo depois rejeitado para a austenita residual. A próxima placa de ferrita tem de crescer da austenita rica em carbono e a transformação prossegue enriquecendo continuamente em carbono a austenita residual, enquanto a variação da energia livre de Gibbs for favorável (energia livre de Gibbs da ferrita bainítica menor que a da austenita de mesma composição). Assim, o crescimento adifusional somente pode ocorrer se a concentração de carbono da austenita está à esquerda de T_0 (em T_0 a ferrita bainítica e austenita estão em

equilíbrio: $G^{\alpha} = G\gamma$; as fases têm a mesma energia livre de Gibbs - Fig.11.55a). A curva que determina a variação da temperatura T_0 em função da concentração de carbono é chamada de **curva T_0**. O processo deve cessar quando o teor ou concentração de carbono na austenita atinge a curva T_0, o que foi verificado experimentalmente. A transformação é dita incompleta, desde que a austenita não alcança sua composição de equilíbrio, dada pela curva A_3 (Fig.11.55b). Essas conclusões não são significativamente modificadas quando a energia de deformação da transformação é incluída na análise, estimada em 400J/mol.

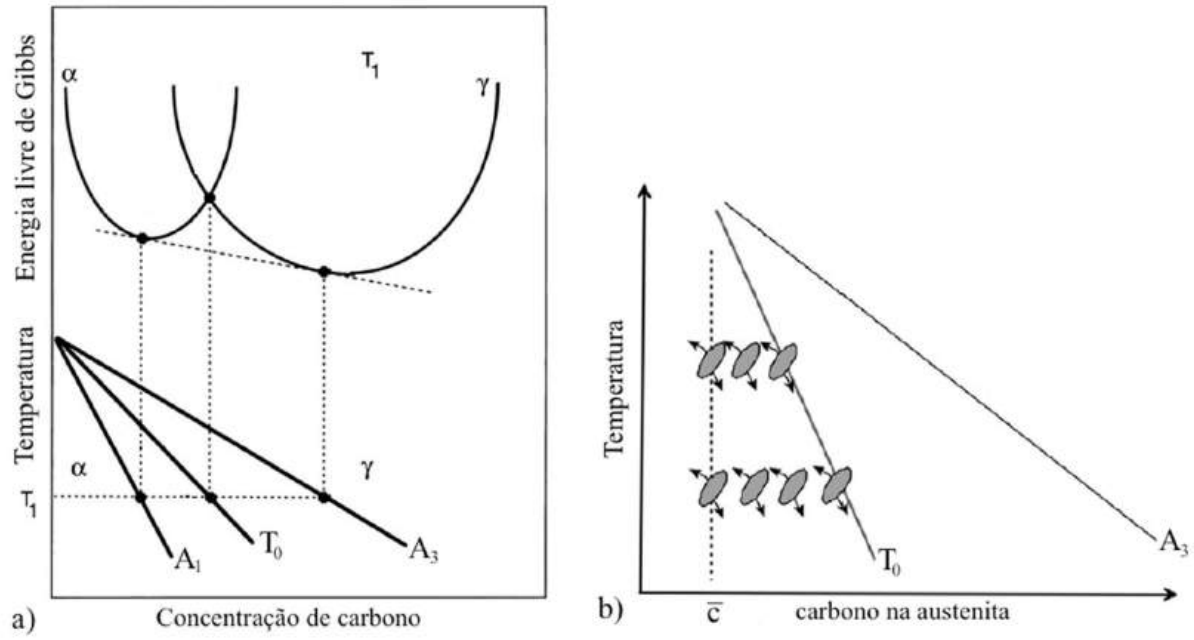


Fig.11.55- Ilustrações esquemáticas: a) da origem da curva T_0 no diagrama de fases; b) do fenômeno da transformação incompleta. Adaptada da Ref.11.42.

Existem duas características importantes da bainita que podem ser verificadas experimentalmente. A primeira é a existência de uma temperatura B_S bem definida, acima da qual não ocorre a formação de bainita, característica que foi confirmada em diversos aços ligados. A segunda é que a quantidade de bainita formada aumenta com a redução da temperatura de transformação abaixo da temperatura B_S. A quantidade de bainita aumenta durante a transformação isotérmica como uma função sigmoidal do tempo, atingindo um limite assintótico que não muda com aumento do tempo de tratamento térmico, permanecendo uma quantidade considerável de austenita não transformada. A transformação realmente é interrompida antes que a austenita atinja sua composição em equilíbrio e este efeito é denominado **fenômeno da reação ou transformação incompleta**.

A fração ou quantidade de bainita aumenta à medida que a temperatura de transformação diminui. Isto pode ser explicado por meio da curva T_0 e a concentração média de carbono na

liga ($\overline{c}$) (Fig.11.56). A quantidade ou fração máxima de bainita, f_B, que pode se formar a uma dada temperatura (T) é dada por:

$$f_B = \frac{c_{T_0} - \overline{c}}{c_{T_0} - c_B} \tag{11.25}$$

onde c_{T_0}, $\overline{c}$ e c_B são as concentrações de carbono (% em peso ou fração molar) na austenita na curva T_0, na liga e na ferrita bainítica ($c_B \approx 0{,}02\%$ em peso), respectivamente.

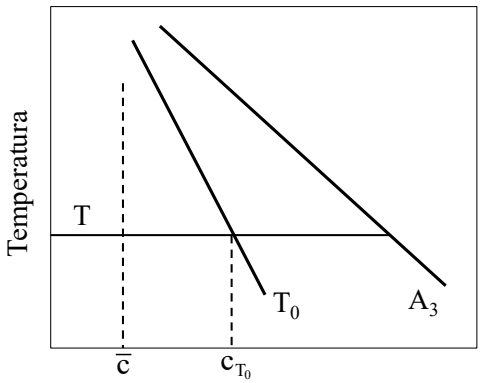


Fig.11.56- Fenômeno da reação incompleta: após a transformação bainítica a austenita residual tem uma composição em carbono dada pela linha T_0, ao invés da linha A_3.

Uma importante consequência é que a curva T_0 pode ser usada no projeto de aços e processos associados, pois essa curva dá o limite de concentração de carbono c_{T_0} na austenita, um parâmetro importante na concepção de microestruturas contendo austenita estável. O aumento da quantidade de bainita na microestrutura minimiza a quantidade de austenita retida em forma de blocos e existem três maneiras de aumentar a quantidade de bainita:

- ✓ pela redução da temperatura de transformação isotérmica visando aumentar o valor de c_{T_0}, lembrando que $T > M_S$;
- ✓ pela redução da concentração média de carbono na liga;
- ✓ pelo deslocamento da curva T_0 do diagrama de fases para maiores concentrações de carbono, por meio do ajuste da concentração e do tipo dos solutos substitucionais ou elementos de liga.

A análise da taxa de transformação bainítica deve ser realizada considerando-se um conjunto de eventos distintos. A subunidade nucleia-se no contorno de grão da austenita e aumenta o seu comprimento com uma certa taxa, até que o seu crescimento seja interrompido pela deformação plástica no interior da austenita. Em seguida, novas subunidades nucleiam na

sua extremidade e a estrutura de feixe é desenvolvida com a continuidade do processo (Fig.11.57). A fração de bainita depende do crescimento dos feixes formados nas diferentes regiões. A precipitação de carbonetos influencia na cinética, principalmente pela remoção do carbono da austenita residual ou da ferrita supersaturada.

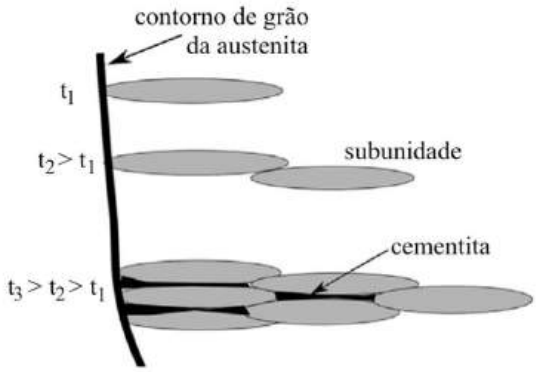


Fig.11.57- Ilustração esquemática da evolução do feixe de bainita com a nucleação das subunidades. Adaptada da Ref. 11.2.

Sabe-se muito pouco sobre a nucleação da bainita, exceto que a energia de ativação para nucleação é diretamente proporcional à força motriz para transformação. Isto é consistente com a teoria da nucleação da martensita. No entanto, uma diferença em relação à martensita é que o **carbono apresenta partição na austenita durante a nucleação da bainita**, embora os núcleos se desenvolvam em subunidades que, a priori, crescem sem difusão.

As subunidades da microestrutura bainítica só podem ser observadas usando microscopia de alta resolução, ou seja, não podem ser resolvidas por microscopia óptica. O aumento do comprimento das placas individuais de bainita ocorre a taxa maior que a esperada em processos controlados por difusão. A taxa de crescimento é menor que a da martensita, porque a força de ativação para a formação da bainita é menor devido a sua alta temperatura de transformação. As placas apresentam tendências de crescimento a taxa constante, mas usualmente são interrompidas antes de atravessarem o grão da austenita. A taxa de crescimento dos feixes de bainita é baixa, porque eles dependem da nucleação repetida das subunidades. No entanto, o crescimento da bainita ocorre normalmente a três ordens de grandeza mais rápida que seria permitida pela difusão do carbono.

A transformação bainítica apresenta várias características do processo de nucleação e crescimento. Isotermicamente, ela ocorre iniciando com um período de incubação, durante o qual não se detecta nenhuma transformação, seguida por um aumento na taxa de transformação até um máximo e, em seguida, uma desaceleração gradual na taxa. Essas características são ilustradas nos resultados dilatométricos (Fig.11.58a) para três temperaturas

de transformação na faixa bainítica para o aço Fe-0,3C-4,08Cr (% em peso). A extensão da transformação aumenta com a diminuição da temperatura, ilustrando o **fenômeno da transformação incompleta**. Nesse aço a 471ºC, a transformação da austenita em bainita para após ≈1000s e a austenita residual é estável nessa temperatura por um longo tempo.

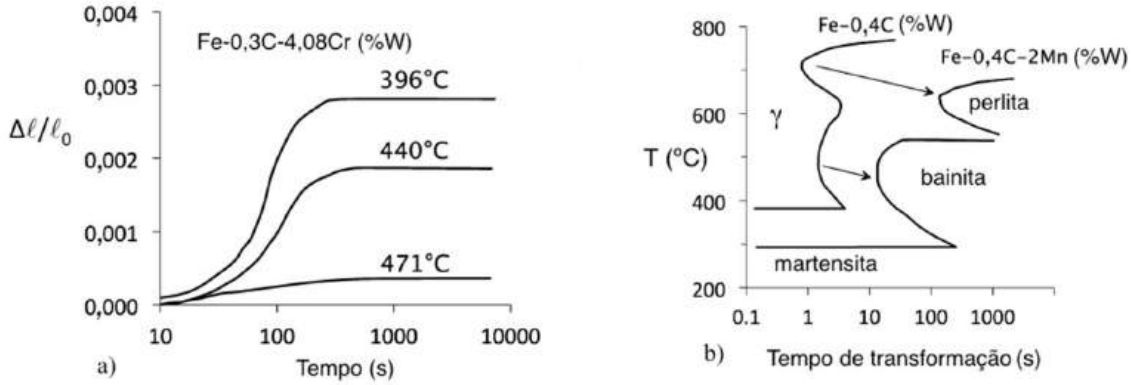


Fig.11.58- a) Curvas dilatométricas de formação isotérmica da bainita ilustrando o fenômeno da transformação incompleta; b) curvas TTT. Adaptada da Ref. 11.2.

As características cinéticas da transformação bainítica, isto é, a mudança da fração de bainita com o tempo, temperatura, estrutura do grão austenítico e composição química são mais bem analisadas em termos do diagrama TTT (Fig.11.58b). De um ponto de vista simples, o diagrama TTT consiste em duas curvas C separadas: - a curva C a alta temperatura descreve a evolução dos produtos de transformações difusionais, como a formação da ferrita e da perlita; - a curva C inferior representa transformações de cisalhamento como a ferrita de Widmanstätten e a bainita. Em aços limpos, em que a transformação é rápida, há superposição das duas curvas e aparentemente observa-se apenas uma curva que é a combinação de todas as transformações. Com o aumento da concentração de elementos de liga, ocorre um retardo na decomposição da austenita, as duas curvas superpostas tornam-se distintas e uma "baia" ("*gap*") característica se desenvolve próxima à temperatura B_S no diagrama TTT.

g) Efeito dos elementos de liga

A temperatura B_S corresponde à temperatura máxima na qual ocorre a formação da bainita; acima dessa temperatura a austenita não se transforma em bainita. O carbono tem um grande efeito na faixa de temperatura em que ocorre a formação da bainita superior e bainita inferior. Embora alguns elementos de liga reduzam a temperatura B_S, o carbono é o elemento que exerce o maior efeito, conforme indicado pela equação empírica de Steven e Haynes (Ref. 11.46):

$$B_S(^oC) = 830 - 270 \times \%W_C - 90 \times \%W_{Mn} - 37 \times \%W_{Ni} - 70 \times \%W_{Cr} - 83 \times \%W_{Mo} \qquad (11.26)$$

onde %W é % em peso e os valores mínimos e máximos da %W dos elementos são: C (0,10-0,55), Mn (0,20-1,70), Ni (0,0-5,0) e Mo (0,0-1,0).

O carbono tem maior solubilidade na austenita do que na ferrita e tem um grande potencial estabilizador da austenita, o que leva ao atraso da cinética da reação. A fração de carbonetos encontrada na microestrutura final aumenta com o teor de carbono. Como já mencionado, o aumento do teor de carbono torna a formação da bainita inferior mais fácil, porque torna mais difícil para as placas de ferrita bainítica supersaturadas sofrerem descarbonetação antes da precipitação da cementita no interior das placas.

Em aços carbono, a transformação bainítica é cineticamente dificultada pelas transformações ferrítica e perlítica, que ocorrem em temperaturas mais altas e em tempos mais curtos, tornando difícil a obtenção da microestrutura bainítica durante resfriamentos contínuos. Mesmo em transformações isotérmicas, podem surgir dificuldades quando transformação ferrítica ocorre rapidamente.

A adição de elementos de liga normalmente retarda as transformações ferrítica e perlítica, deslocando a transformação bainítica para temperaturas mais baixas. Esses efeitos causam uma maior separação dessas transformações e as curvas TTT para muitos aços apresentam as curvas C separadas para as transformações bainítica e ferrítica (Fig.11.59).

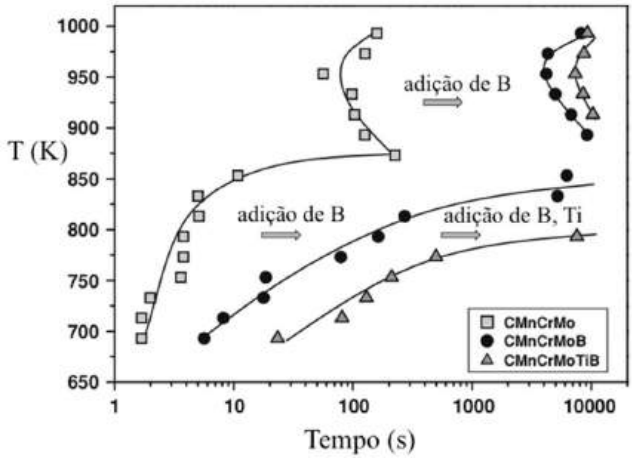


Fig.11.59- Diagrama TTT para 5% de transformação para os aços: CMnCrMo (0,15C-1,96Mn-0,29Cr-0,3Mo; % em peso), CMnCrMoB (+0,003% de B) e CMnCrMoTiB (+0,0015% de B e 0,015% de Ti). Adaptada da Ref. 11.47.

Em aços de baixo carbono, o Mo e o B (≈20ppm=0,002% em peso) podem ser adicionados para atrasar a formação da ferrita e induzir a transformação da austenita em bainita, deslocando a transformação ferrítica para tempo mais longos, tanto nas transformações isotérmicas quanto nas transformações em resfriamento contínuo. O Mo reduz

a mobilidade dos átomos na estrutura, principalmente do C, e atrasa a transformação ferrítica, enquanto o B retarda a transformação ferrítica, provavelmente pela sua segregação nos contornos de grãos prévios da austenita.

Na Fig.11.59 são mostradas as curvas TTT para o aço base contendo Mo, aço com adição de B e o aço com a adição de B e Ti. Observa-se o efeito do boro em atrasar as transformações de fases e do aumento de sua eficiência quando adicionado juntamente com titânio (efeito sinérgico). Quando o Ti é adicionado juntamente com B, parte do nitrogênio disponível na liga é retirada de solução para formação de nitretos de titânio ao invés da formação de nitretos de boro, aumentando assim a disponibilidade do boro em solução.

11.4.6 Ferrita acicular

a) Características gerais e morfologia

No metal da solda de aços de baixo carbono outra morfologia de ferrita acicular se desenvolve, diferente da ferrita acicular ou ferrita bainítica formada no resfriamento contínuo de aços de baixo e ultrabaixo carbono. Em contraste à ferrita que se forma em chapas finas de aço, onde os cristais se formam paralelos uns aos outros, formando pacotes em contato com os contornos de grãos prévios da austenita, a ferrita acicular no metal soldado se forma em arranjos não paralelos dentro dos grãos austeníticos. A distribuição caótica das placas ou ripas de ferrita acicular, originadas no interior dos grãos de austenita, é atribuída à nucleação intragranular e heterogênea em inclusões não metálicas e radiam em diferentes direções a partir desse ponto (Fig.11.60).

A ferrita acicular é considerada como uma microestrutura desejável, devido alta densidade de discordâncias e o pequeno tamanho de grão, que propicia uma excelente combinação de resistência e tenacidade à baixa temperatura nas soldas. Microestruturas com alto grau de organização podem ser deletérias às propriedades mecânicas dos aços ao favorecer a propagação de trincas por clivagem, enquanto na ferrita acicular, a propagação de trincas é dificultada, sendo defletida a cada encontro com as placas não orientadas.

O termo acicular significa uma morfologia na forma de agulha, mas é geralmente aceito que a ferrita acicular tem em três dimensões a morfologia de placas lenticulares finas. Em duas dimensões a ferrita acicular tem a aparência de uma placa. Durante a transformação da austenita em ferrita acicular as placas de ferrita radiam em várias direções, criando uma construção caótica de placas desorientadas cristalograficamente, com aproximadamente 5 a 15μm de comprimento e 1 a 3μm de largura, em duas dimensões.

Um depósito de solda a arco elétrico contém inclusões da ordem de $10^{18}m^{-3}$, com tamanho

superior a 0,05μm e tamanho médio de 0,4μm, distribuídas através da microestrutura. As inclusões não metálicas se formam quando o oxigênio no líquido do metal de solda reage com fortes elementos desoxidantes, tais como: Si, Al e Ti.

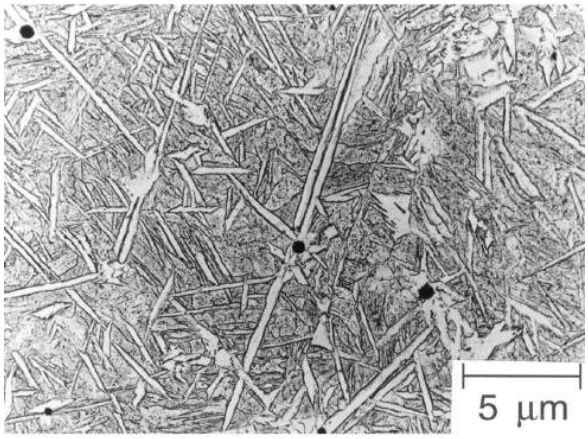


Fig.11.60- Placas típicas de ferrita acicular originadas a partir de inclusões (pontos pretos) em um depósito de solda de aço (Barritte, 1982, apud Ref. 11.42).

b) Mecanismo de transformação

A ferrita acicular e a bainita são, em muitos aspectos, similares nos seus mecanismos de transformação. Suas microestruturas diferem em detalhes, pois feixes de bainita crescem com uma série de placas paralelas emanadas das superfícies dos grãos austeníticos, enquanto as plaquetas de ferrita acicular nucleiam intragranularmente em sítios pontuais (inclusões).

As inclusões podem ser óxidos ou outros compostos, mas o ponto importante é que elas devem estimular a nucleação da ferrita acicular. É também provável que a nucleação de uma placa em uma inclusão estimula a nucleação de outras, um efeito conhecido de autocatálise.

O crescimento da bainita e ferrita acicular causam uma deformação de forma macroscópica, que é uma deformação de plano invariante, com grande componente de cisalhamento. As placas de ferrita são confinadas nos grãos de austenita nos quais elas crescem, devido ao movimento coordenado dos átomos associado com o mecanismo de transformação de cisalhamento, que não pode ser sustentado através de contornos de grãos. O retículo da ferrita acicular é, portanto, gerado pela deformação da austenita, de modo que o ferro e os solutos substitucionais são incapazes de difundir durante o curso da transformação; as concentrações dos elementos de liga substitucionais não variam durante o crescimento da ferrita acicular. O crescimento da ferrita acicular é adifusional e o excesso de carbono é rejeitado para a austenita remanescente logo após a transformação.

A deformação que muda a austenita em ferrita acicular ocorre em planos e direções particulares, de modo que a estrutura e orientação da ferrita são intimamente relacionadas às

da austenita. Segue que as placas de ferrita acicular devem ter uma relação de orientação com a austenita.

Durante a transformação isotérmica, a formação da ferrita acicular cessa quando o teor de carbono da austenita remanescente torna impossível a decomposição da austenita sem difusão. Isso implica que as placas de ferrita acicular crescem supersaturadas de carbono, mas o excesso de carbono é rejeitado para a austenita remanescente logo depois da transformação. Esse é o fenômeno da reação incompleta observada na bainita, onde a austenita nunca alcance sua composição de equilíbrio, desde que a reação cessa na curva T_0 do diagrama de fases (Fig.11.55). Em uma transformação isotérmica, a ferrita acicular não pode se formar a temperaturas acima da temperatura de início de formação da bainita.

c) Parâmetros que influenciam a formação da ferrita acicular

A formação da ferrita acicular é influenciada por quatro parâmetros principais: - tamanho de grão da austenita; - taxa de resfriamento; - composição do aço; - inclusões não metálicas.

c.1) Tamanho de grão da austenita

Durante a transformação de fase, a nucleação heterogênea de novas fases é a mais provável, por causa da redução da energia de nucleação nas superfícies interfásicas. Durante a transformação da austenita em ferrita, os cristais (grãos) de ferrita tendem a nuclear em inclusões não metálicas, caso da ferrita acicular, ou em contornos de grãos, caso da ferrita alotriomórfica e a ferrita de Widmanstätten. Que sítios de nucleação serão preferidos depende da razão entre a área total das inclusões não metálicas e a área superficial total dos grãos de austenita. A nucleação intragranular é preferida com o aumento do tamanho de grão austenítico ou do número de inclusões; a nucleação em contornos de grãos torna-se mais provável com a diminuição do tamanho de grão austenítico ou do número de inclusões.

A remoção de inclusões por fusão a arco sob vácuo, sem mudanças em quaisquer outras características, causa a mudança imediata da microestrutura de ferrita acicular para bainita. O mesmo efeito pode ser obtido pelo aumento da densidade de sítios de nucleação nos contornos de grãos da austenita em relação aos sítios intragranulares. Isso pode ser feito diminuindo-se o tamanho de grão austenítico para obter a transição de uma microestrutura de ferrita acicular para uma microestrutura predominantemente bainítica (Fig.11.61).

O fenômeno oposto também é observado, em que um aço contendo inclusões com uma microestrutura bainítica pode ser induzido a transformar-se em uma microestrutura de ferrita acicular. Isso pode ser feito tornando as superfícies dos grãos de austenita ineficazes como

locais de nucleação, seja saturando-os com uma fina camada de ferrita alotriomórfica ou pela adição de uma pequena quantidade de boro (≈30ppm), o qual segrega nos contornos, tornando-os sítios menos favoráveis para a nucleação heterogênea (Fig.11.61 e Fig.11.62).

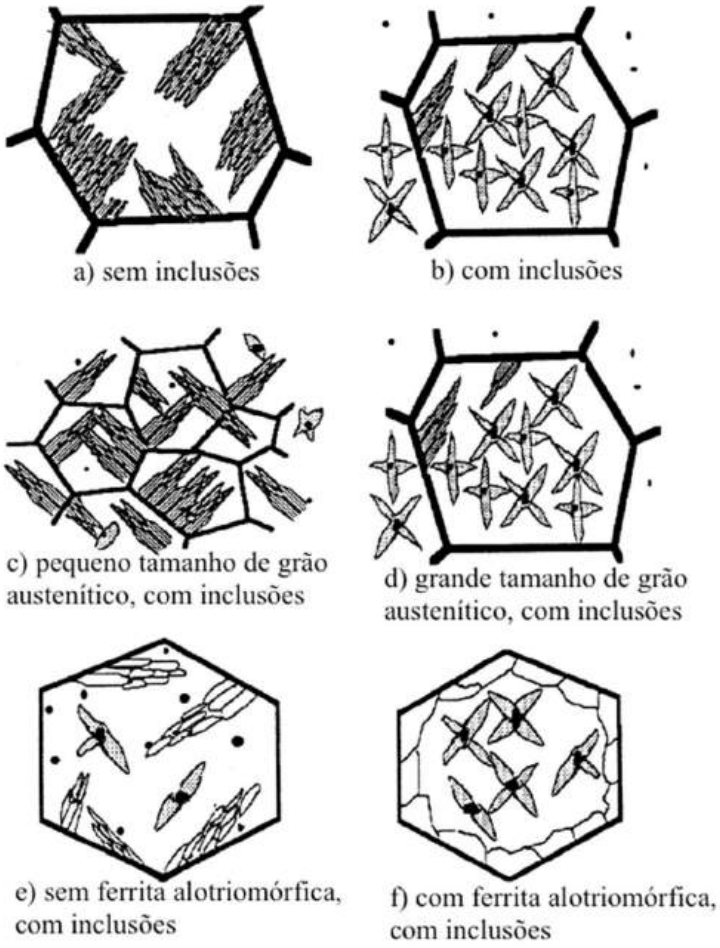


Fig.11.61 – A transição de bainita para ferrita acicular por causa da mudança na razão entre a densidade do número de sítios de nucleação nos contornos de grãos e inclusões: (a)→(b) ferrita acicular promovida pela introdução de inclusões; (c)→(d) ferrita acicular promovida pelo aumento no tamanho de grão austenítico; (e)→(f) ferrita acicular promovida pela ferrita alotriomórfica nos contornos de grãos austeníticos. Adaptada da Ref. 11.42 e da Ref. 11.48.

c.2) <u>Taxa de resfriamento</u>

Tem sido aceito que a transformação da austenita em ferrita acicular situa-se entre a bainita e ferrita poligonal. Contudo, a ótima taxa de resfriamento (medida entre 800 e 500ºC) que resulta em uma máxima fração de ferrita acicular depende fortemente do processamento termomecânico e da composição química do aço. Na literatura, cita-se uma grande faixa de taxas de resfriamentos adequadas para formar a ferrita acicular.

Na Fig.11.63 é mostrado o diagrama TRC do aço Fe-0,05C-0,025Si-1,14Mn-0,22Mo-0,055Nb-0,021Ti-0,065Al (% em peso). Observa-se que a formação da ferrita acicular ocorre em torno de 600ºC, com uma taxa de resfriamento variando de 0,1 a 15ºC/s (Ref. 11.49).

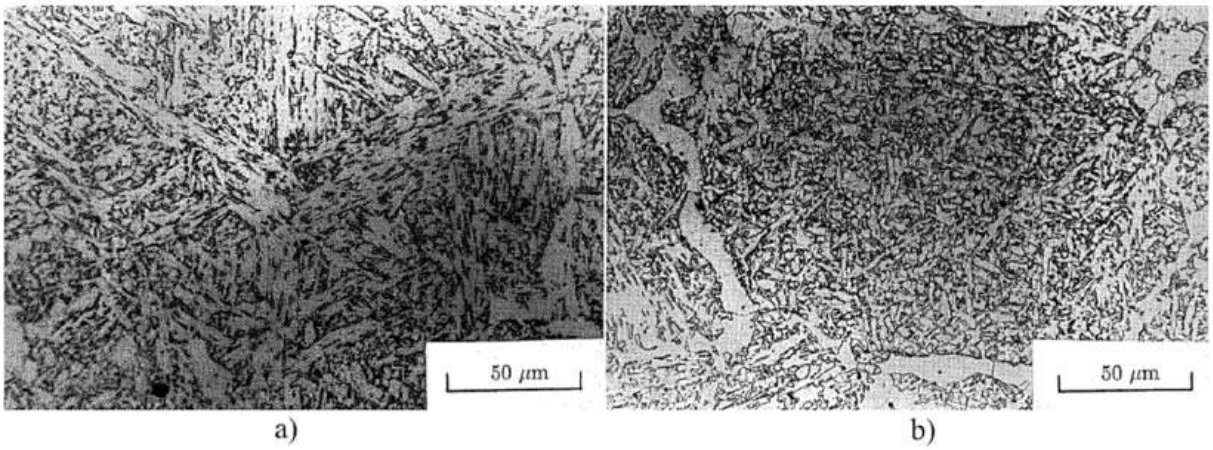


Fig.11.62- a) Microestrutura da bainita; b) microestrutura da ferrita acicular e ferrita alotriomórfica. Ref. 11.48.

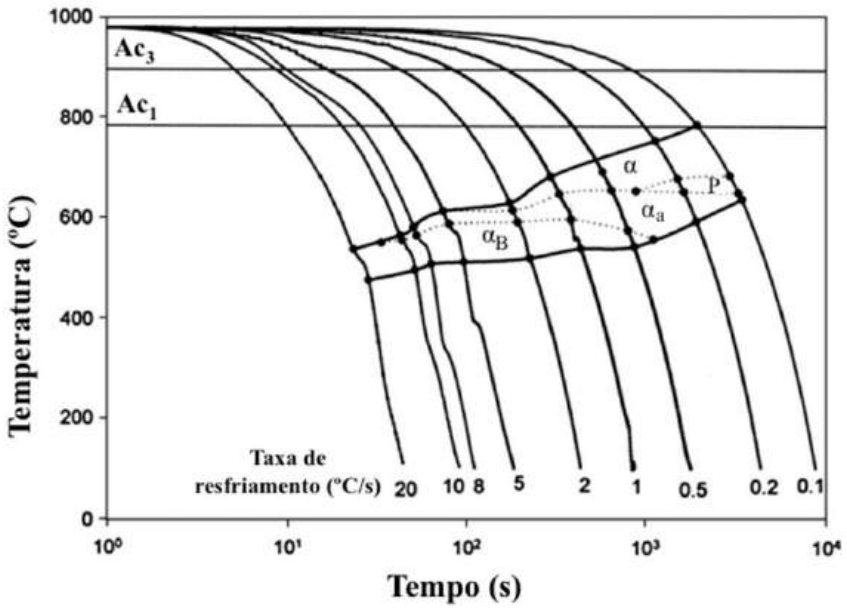


Fig.11.63- Diagrama TRC para o aço Fe-0,05C-0,025Si-1,14Mn-0,22Mo-0,055Nb-0,021Ti-0,065Al (% em peso). Ac_3=894ºC e Ac_1=782ºC. P-perlita, α_B-bainita, α_a-ferrita acicular, α-ferrita poligonal. Adaptada da Ref. 11.49.

O aumento da taxa de resfriamento torna a ferrita acicular mais fina, pois uma maior taxa de resfriamento aumenta o super-resfriamento e, portanto, a força motriz para a transformação, que resulta em uma maior taxa de nucleação. Quando muitas placas de ferrita acicular nucleiam, as placas têm menos espaço livre para crescerem e tornam-se mais finas.

c.3) <u>Composição química e inclusões não metálicas</u>

A composição química do metal é um fator importante no controle da microestrutura e propriedades mecânicas do aço. Elementos de liga podem afetar a formação da ferrita acicular como soluto na matriz ou porque eles formam inclusões não metálicas. Como o aço contém

frequentemente muitos elementos de liga (geralmente de 3 a 7), é complexo avaliar o efeito de vários elementos de liga na formação da ferrita acicular. Abaixo, cita-se os efeitos de alguns elementos de liga.

A adição de Ti e Mn é essencial para a produção de ferrita acicular. O Ti forma óxidos de titânio, que são sítios de nucleação altamente ativos para a formação da ferrita acicular. O Mn mistura-se nas inclusões e formam zonas empobrecidas de Mn, que estimulam a nucleação de ferrita acicular.

Existe evidência de que óxidos de titânio (TiO, Ti_2O_3 e TiO_2) são sítios potenciais de nucleação de ferrita acicular, enquanto o óxido Al_2O_3 não é.

Carbono é possivelmente o mais importante elemento em termos de sua influência na microestrutura da solda de aços. Teores elevados deste elemento não são usualmente usados para se evitar a formação de martensita maclada. Em geral, o teor de carbono fica entre 0,05 e 0,15% em peso. Nessa faixa, o carbono controla principalmente a quantidade de carbonetos formados, mas também favorece a formação de ferrita acicular em lugar da ferrita primária de contorno de grão.

Baixas concentrações de Mn, B, Cr, Ni e Mo são descritos na literatura como elementos que promovem a formação de ferrita acicular, enquanto grandes quantidades desses elementos influenciam negativamente a formação de ferrita acicular. Mg, V, Nb e Ca são conhecidos por aumentarem a formação de ferrita acicular, enquanto adições de Al e Si são geralmente vistos como negativos para a formação ferrita acicular.

As inclusões exercem um papel importante no desenvolvimento da microestrutura do metal de solda em aços de alta resistência e baixa liga (ARBL). Sabe-se que as inclusões influenciam a transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ restringindo o tamanho de grão da austenita e/ou fornecendo sítios favoráveis para a nucleação de vários microconstituintes. As soldas com alta fração de ferrita acicular estão associadas com grãos de austenita grandes e com grande número de inclusões não metálicas. O potencial de nucleação de ferrita acicular aumenta significativamente com o tamanho da inclusão não metálica; um tamanho de inclusão de 1μm é definido como ótimo por causa das propriedades mecânicas. O número de inclusões deve ser alto o bastante para proporcionar um número suficiente de sítios de nucleação.

11.4.7 Sumário das características dos produtos das transformações de fases

As transformações reconstrutivas incluem a formação da ferrita alotriomórfica, ferrita idiomórfica, perlita e ferrita massiva. As transformações de cisalhamento envolvem o movimento coordenado de átomos, causando uma mudança de forma por deformação de

plano invariante, levando a morfologia de placas ou ripas da fase produto. As transformações de cisalhamento a temperaturas acima de M_S devem envolver a difusão de carbono durante a nucleação e crescimento. No caso da ferrita de Widmanstätten a nucleação e crescimento envolvem difusão de C. A formação da ferrita bainítica e ferrita acicular ocorre difusão do C somente durante a nucleação. No caso da martensita, não ocorre difusão do carbono durante a nucleação e crescimento. As transformações de fases no estado sólido que ocorrem nos aços e suas características são sumarizadas na Tabela 11.1 (Adaptada da Ref. 11.15).

Tabela 11.1- Características das transformações de fases nos aços. α'–martensita; α_{BI}-bainita inferior; α_{BS}-bainita superior; α_a-ferrita acicular; α_W-ferrita de Widmanstätten; α-ferrita alotriomórfica; α_i–ferrita idiomórfica; P–perlita; = consistência e ≠ inconsistência de um comentário com a transformação; * o comentário é somente algumas vezes consistente com a transformação. Adaptada da Ref. 11.15.

Comentário	α'	α_{BI}	α_{BS}	α_a	α_W	α	α_i	P
Reação de nucleação e crescimento	=	=	=	=	=	=	=	=
Forma de placas	=	=	=	=	=	≠	≠	≠
Mudança de forma com deformação de plano invariante	=	=	=	=	=	≠	≠	≠
Crescimento cooperativo de ferrita e cementita	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	=
Alta densidade de discordâncias	=	=	=	=	*	≠	≠	≠
Necessidade de ter uma interface glíssil	=	=	=	=	=	≠	≠	≠
Cresce através dos contornos de grãos da austenita	≠	≠	≠	≠	≠	=	=	=
Alta mobilidade da interface a baixas temperaturas	=	=	=	=	=	≠	≠	≠
Redistribuição de átomos substitucionais durante o crescimento	≠	≠	≠	≠	≠	*	*	*
Mecanismo de transformação de cisalhamento	=	=	=	=	=	≠	≠	≠
Mecanismo de transformação reconstrutivo	≠	≠	≠	≠	≠	=	=	=
Nucleação adifusional	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
Somente carbono difunde durante a nucleação	≠	=	=	=	=	≠	≠	≠
Frequentemente nucleia intragranularmente em defeitos	=	≠	≠	=	≠	≠	=	≠
Crescimento adifusional	=	=	=	=	≠	≠	≠	≠
Difusão do carbono durante a transformação	≠	≠	≠	≠	=	=	=	=
Crescimento controlado pela difusão do carbono	≠	≠	≠	≠	=	*	*	*
Fenômeno da reação incompleta	≠	=	=	=	≠	≠	≠	≠

11.4.8 Fatores que influenciam as transformações de fases

Alguns fatores, com a composição química dos aços, o tamanho de grão da austenita e a homogeneidade da austenita, interferem na nucleação da ferrita, perlita e bainita a partir da austenita, atrasando ou acelerando as transformações e, portanto, modificando os diagramas

TTT e TRC, influenciando as transformações de fases no estado sólido.

a) Composição química

O objetivo básico da adição de elementos de liga aos aços é atrasar o tempo requerido para a decomposição da austenita em ferrita e perlita, ou seja, aumentar a temperabilidade martensítica (produzir estruturas completamente martensíticas) ou a temperabilidade bainítica (produzir estruturas completamente bainíticas).

Na Fig.11.64 são mostrados diagramas TTT de aços contendo 0,4% em peso de C e adições de Mn, Cr, Mo e Ni, em várias combinações e concentrações. Pode-se observar a mudança de forma das curvas C para a formação da perlita e bainita, bem como o aumento do tempo para que a transformação inicie quando a concentração dos elementos de liga aumenta. A adição de Cr, Mo e Ni deslocam as curvas TTT para a direita, ou seja, aumenta o tempo necessário a uma dada temperatura para iniciar a transformação da austenita em perlita ou bainita.

Nas Fig.11.65 e 11.66 são mostrados os efeitos de elementos de liga sobre as curvas TRC. Os dois aços contêm 0,37C-1,4Ni-0,36Si-0,85Mn (% em peso) e diferem somente na concentração de Mo. As regiões de transformações de austenita em ferrita e em perlita não são separadas nos diagramas. Observa-se que o Ni diminui as temperaturas Ac_3 e Ac_1, de acordo com o seu papel como estabilizador da austenita em aços.

Na Fig.11.66 é mostrado que a adição de 0,47% em peso de Mo ao aço contendo 1,4% de Ni produz significativa mudanças nas características e nas microestruturas das transformações no resfriamento. A formação da perlita e da ferrita é retardada, enquanto a transformação bainítica se torna proeminente a taxas de resfriamento menores. A "baia" (ou "*gap*"), que algumas vezes se forma entre os dois mecanismos, também é aparente. O forte efeito do Mo e de similares estabilizadores da ferrita, tais como: Cr e Si, tem sido atribuído ao fato de que o Mo deve difundir ou particionar durante a formação da perlita e, desde que o Mo difunde muito lentamente abaixo de A_1, a transformação perlítica é significativamente retardada.

b) Tamanho de grão austenítico

Como os contornos de grãos da austenita são sítios potenciais para a nucleação heterogênea, quanto menor o tamanho de grão da austenita, maior é a área total de contornos disponíveis para a nucleação da nova fase e mais rápido é o início da transformação. Assim, quanto menor for o tamanho de grão da austenita mais para a esquerda são deslocadas as curvas em C nos diagramas TTT e TRC. Usualmente, indica-se nesses diagramas a

temperatura de austenitização, ou seja, a temperatura em que a liga é aquecida, pois quando maior a temperatura de austenitização maior é o tamanho de grão austenítico.

c) Homogeneidade da austenita

As heterogeneidades da austenita, tais como: inclusões, carbonetos residuais e regiões de alta densidade de discordâncias em ligas deformadas a frio, também são sítios potenciais de nucleação heterogênea da nova fase, acelerando o início da decomposição da austenita. Assim, quanto mais homogênea for a austenita mais para a direita são deslocadas as curvas em C nos diagramas TTT e TRC.

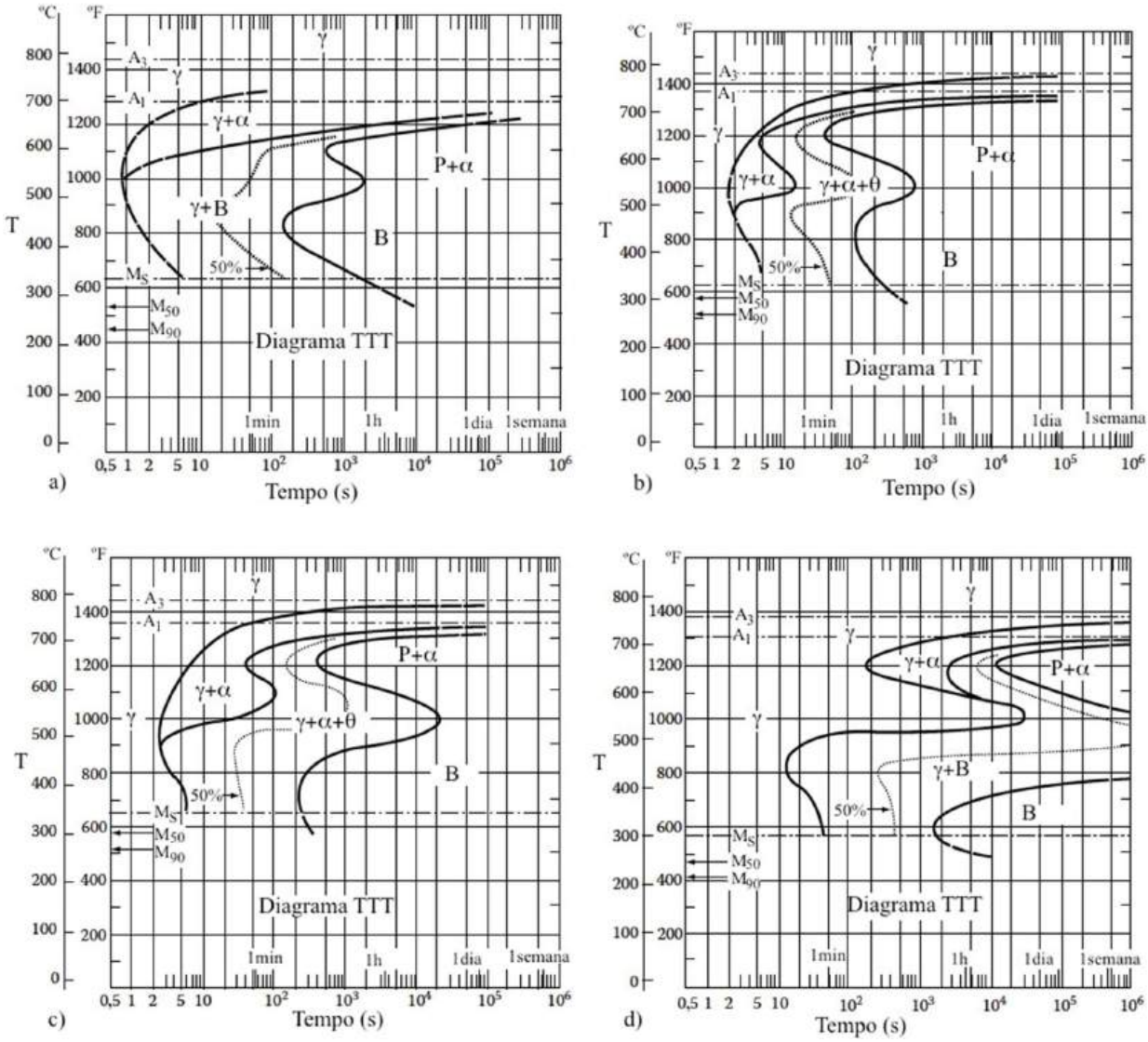


Fig.11.64- Diagramas TTT de 4 aços contendo aproximadamente (% em peso): a) 0,4C-1,0Mn; b) 0,4C-1,0Mn-0,9Cr; c) 0,4C-1,0Mn-1,0Cr-0,2Mo; d) 0,4C-1,0Mn-0,8Cr-0,2Mo-1,8Ni. B-bainita; P-perlita; θ-cementita. Adaptada da Ref. 11.10.

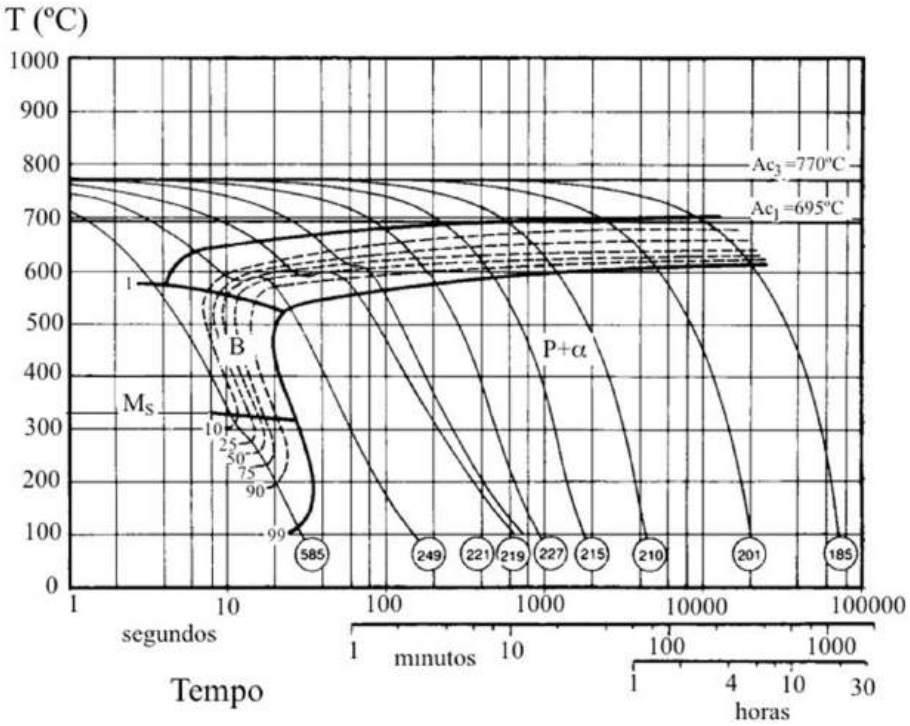


Fig.11.65- Diagrama TRC para o aço contendo 0,37C-1,4Ni-0,36Si-0,85Mn-0,02Mo (% em peso); temperatura de austenitização de 800ºC por 20min. Os números circulados são as durezas Vickers das microestruturas produzidas pelo resfriamento. Adaptada da Ref. 11.50.

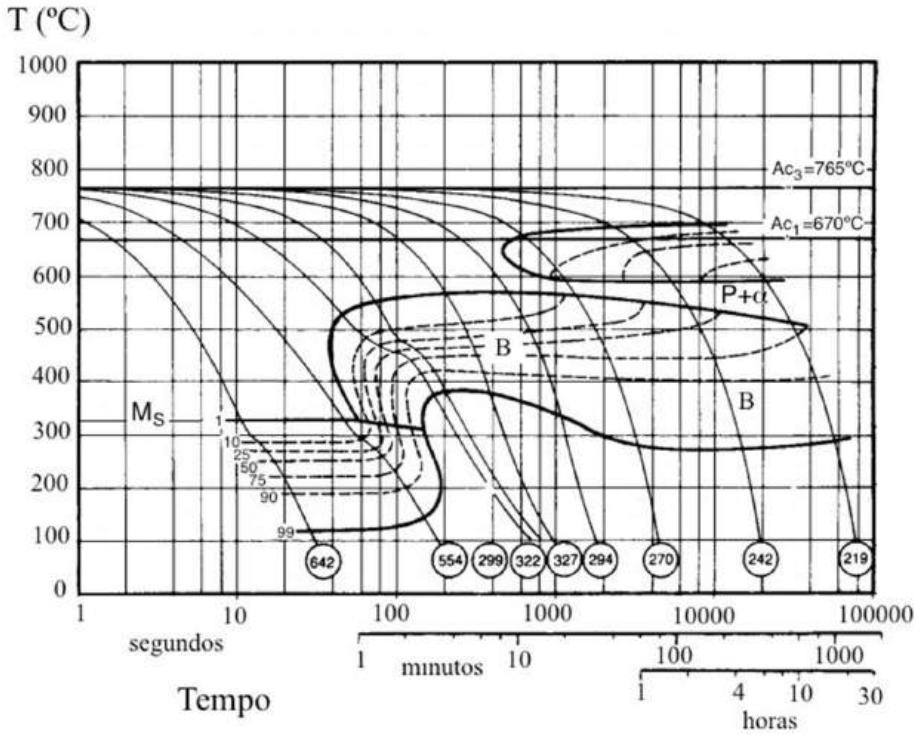


Fig.11.66- Diagrama TRC para o aço contendo 0,37C-1,4Ni-0,36Si-0,85Mn-0,47Mo (% em peso); temperatura de austenitização de 795ºC por 70min. Os números circulados são as durezas Vickers das microestruturas produzidas pelo resfriamento. Adaptada da Ref. 11.50.

11.4.9 Diagramas TTT e TRC: previsão de microestruturas

Usando o diagrama TTT ou TRC de um aço é possível especificar a natureza da microestrutura final de amostras que tenham sido submetidas a diferentes ciclos térmicos. Os princípios de uso dos diagramas são exemplificados neste item.

Supondo o **diagrama TTT de um aço eutetoide** e os ciclos térmicos (temperatura-tempo) indicados na Fig.11.67, pode-se prever as correspondentes microestruturas finais que irão se formar em amostras austenitizadas e resfriadas até a temperatura ambiente.

Ciclo 1: a amostra é resfriada rapidamente (para que não ocorra a formação de perlita) para 160ºC e é mantida nessa temperatura por 20min. Até a temperatura M_S=227ºC, a fase é austenita instável e, em M_S, a martensita começa a se formar. Desde que 160ºC corresponde a ≈50% de transformação da austenita em martensita, o resfriamento direto até 160ºC resulta em 50% de martensita e 50% de austenita (ponto 1).

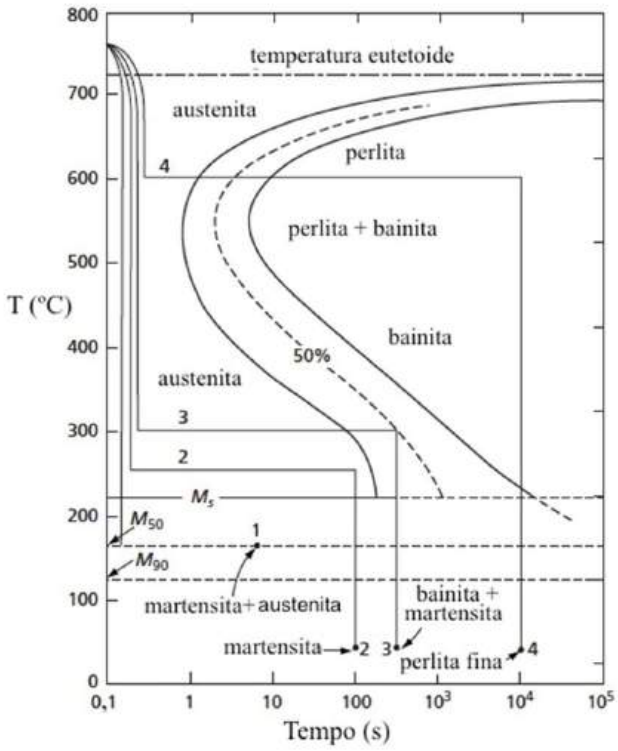


Fig.11.67- Ciclos térmicos arbitrários sobre o diagrama TTT de um aço eutetoide. Adaptada da Ref. 11.29.

Ciclo 2: a amostra é resfriada rapidamente para 250ºC e mantida por 100s, que não é tempo suficiente para iniciar a formação da bainita. Assim, o resfriamento rápido de 250ºC até a temperatura ambiente formará martensita. A microestrutura final é martensítica.

Ciclo 3: a amostra é resfriada rapidamente para 300ºC e mantida por 500s, o que resulta em ≈50% de bainita formada. O resfriamento rápido até a temperatura ambiente transformará a

austenita restante em martensita.

Ciclo 4: a amostra é resfriada rapidamente para 600ºC e mantida por 2,8h. O tempo de 8s é suficiente para a austenita se transformar em perlita, que, sendo estável, não sofrerá mudanças até completar 2,8h a 600ºC. A microestrutura final à temperatura ambiente será perlita fina.

No caso de um **aço hipoeutetoide com 0,35C-0,37Mn (% em peso)**, um rápido resfriamento (t<0,5s) não deve inibir a formação da ferrita e da perlita, como mostrado na Fig.11.68. Para avaliar a microestrutura final formada em três ciclos térmicos indicados na Fig.11.68, suponha que a amostra foi austenitizada a 840ºC, ≈40ºC acima da temperatura na qual a ferrita é capaz de se formar com a composição dada.

Ciclo 1: a amostra é resfriada rapidamente até a temperatura de 750ºC e é mantida nessa temperatura por 10^4s (≈2,8h). No primeiro segundo da transformação isotérmica, a amostra tem estrutura austenítica, mas ao fim de 1s a curva designada como início da nucleação da ferrita é cruzada e a ferrita começa a se formar. No intervalo de tempo de 1 a 10^4s, a estrutura está no campo bifásico ferrita + austenita e nenhuma perlita se forma, pois, a temperatura de transformação é maior que a temperatura eutetoide (750ºC>A_1). O ciclo 1 é completado com o resfriamento rápido até a temperatura ambiente e a microestrutura final é ferrita + martensita.

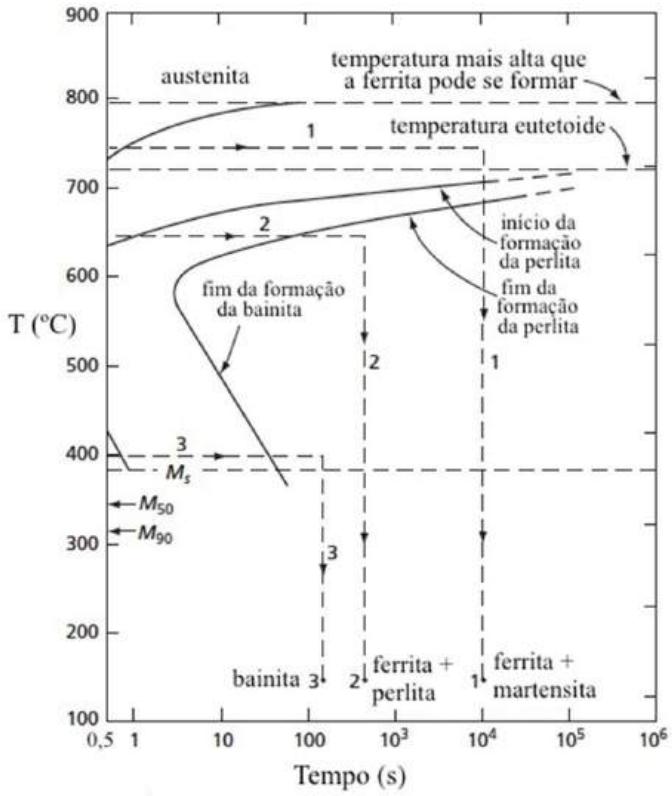


Fig.11.68- Ciclos térmicos arbitrários sobre o diagrama TTT de um aço hipoeutetoide. Adaptada da Ref. 11.29.

Ciclo 2: a amostra é resfriada rapidamente até a temperatura de transformação de 650ºC. O rápido resfriamento não suprime a formação da ferrita e a amostra inicia sua transformação isotérmica como uma mistura de ferrita e austenita. Como a transformação da austenita em perlita a 650ºC é muito rápida, ao fim de 100s a austenita é transformada em perlita. Assim, a microestrutura é uma mistura de ferrita (pequena quantidade) e perlita; o resfriamento rápido até a temperatura ambiente não muda essa microestrutura.

Ciclo 3: a amostra é resfriada rapidamente até 400ºC e é mantida nessa temperatura por ≈100s. Como o rápido resfriamento não suprime a formação de ferrita e perlita, a microestrutura final à temperatura ambiente será constituída de bainita com uma pequena quantidade de ferrita e perlita.

Se a amostra fosse temperada até a temperatura ambiente (resfriamento rápido buscando formar a microestrutura completamente martensítica), sua microestrutura final consiste em martensita e com uma pequena quantidade de ferrita e perlita, mas esse resultado é apenas um indicativo, pois o diagrama se aplica exclusivamente para transformações isotérmicas.

Para o resfriamento contínuo de um aço existe uma **taxa de resfriamento** (medida normalmente no intervalo de temperatura de 800 a 500ºC) **crítica**, que representa a mínima taxa de resfriamento que produzirá uma microestrutura totalmente martensítica (Fig.11.69). A taxa de resfriamento crítica depende do tamanho da amostra e da composição química do aço.

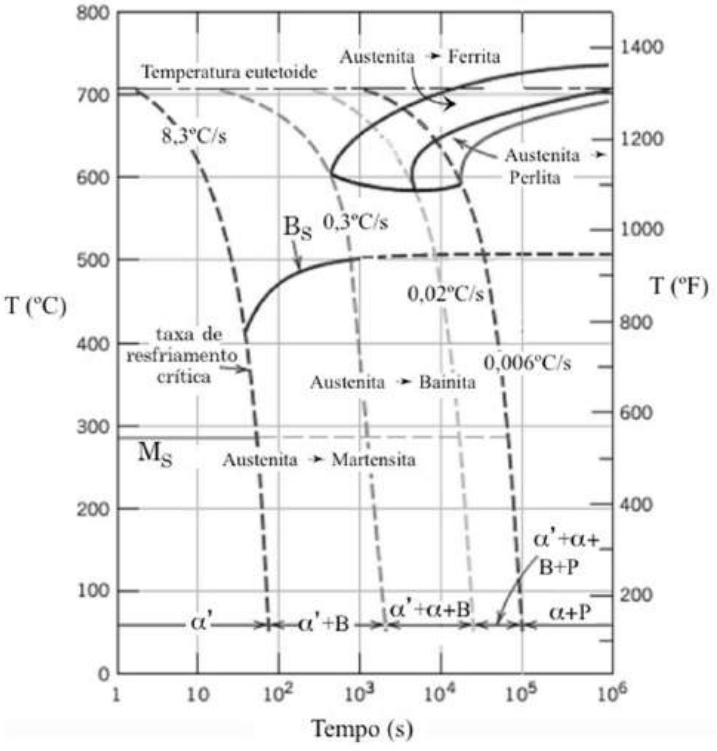


Fig.11.69- Diagrama TRC do aço contendo aproximadamente 0,4C-1,0Mn-0,8Cr-0,2Mo-1,8Ni (% em peso). Adaptada da Ref. 11.51.

Na Fig.11.69 é mostrado o diagrama TRC para o aço contendo 0,4C-1,8Ni-0,8Cr-0,2Mo-1,0Mn (% em peso). Comparando com o diagrama TTT do mesmo aço (Fig.11.64d), observa-se que o resfriamento contínuo muda o início da transformação da austenita para temperaturas mais baixas e tempos mais longos. Observa-se que a taxa de resfriamento crítica é ≈8,3ºC/s, ou seja, o aço tem uma alta temperabilidade martensítica. A microestrutura final para taxas de resfriamento entre: - 8,3 e 0,3ºC/s é martensita + bainita; - 0,3 e 0,02ºC/s é martensita +bainita + ferrita; - 0,02 e 0,006ºC/s é martensita + bainita +ferrita + perlita, e para taxas de resfriamento menores que 0,006ºC/s a microestrutura final consiste em ferrita e perlita.

11.5 EVOLUÇÃO DA MICROESTRUTURA DURANTE O REAQUECIMENTO

Nas seções prévias, discutiu-se a evolução da microestrutura associada à decomposição da austenita que ocorre durante o resfriamento da temperatura de austenitização. Em muitos **tratamentos térmicos** (são processos de aquecimento e resfriamento de uma liga metálica em seu estado sólido visando alterar a sua microestrutura e, consequentemente, obter as propriedades físicas e mecânicas desejadas), a evolução da microestrutura durante o reaquecimento é importante. Neste item, várias transformações de fases no estado sólido que ocorrem durante a formação da austenita, revenimento e esferoidização são descritas.

11.5.1 Formação da austenita no aquecimento

A formação da austenita em aços é de grande importância comercial, porque os aços são frequentemente processados no campo austenítico em algumas etapas industriais, como ocorre na maioria dos tratamentos térmicos, termomecânicos e termoquímicos. A condição inicial da austenita determina o desenvolvimento da microestrutura final e, por consequência, as propriedades do material. Portanto, as propriedades mecânicas dos aços dependem da cinética de formação da austenita, ou seja, dependem da taxa de aquecimento, homogeneidade da austenita, tamanho de grão da austenita e da distribuição, tamanho e composição química das fases produtos da decomposição da austenita.

A austenita é a fase matriz de todas as microestruturas descritas: perlita, fases proeutetoides, martensita, bainita e as várias microestruturas ferríticas. Dependendo da composição química e taxa de resfriamento, a austenita de um dado aço pode se transformar em todas essas microestruturas.

A formação da austenita ou austenitização é um processo controlado pela difusão (processo de nucleação e crescimento) e depende da composição química do aço, da taxa de aquecimento e da microestrutura inicial (ferrita, perlita, martensita, bainita ou cementita

esferoidizada ou a mistura dessas). A cinética é descrita conhecendo as temperaturas de início (Ac_1) e fim (Ac_3) de formação da austenita, bem como o tempo de transformação (Fig.11.70). O processo de formação da austenita nos aços pode ser estudado durante a transformação isotérmica ou no aquecimento contínuo em função do tempo, a partir de uma dada microestrutura inicial.

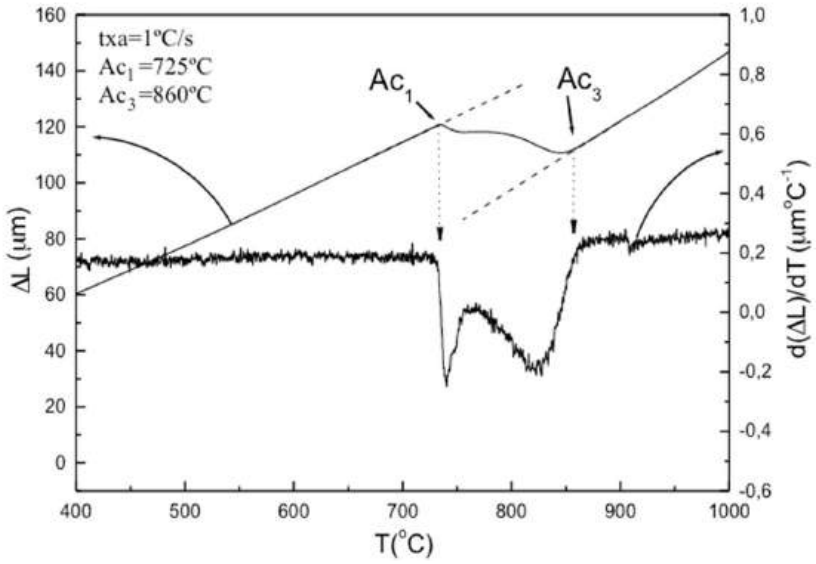


Fig.11.70- Curva dilatométrica da variação do comprimento da amostra do aço Fe-0,15C-1,42Mn-0,37Si-0,031Nb (% em peso) em função da temperatura e sua correspondente derivada, para a taxa de aquecimento (txa) de 1ºC/s. Adaptada da Ref. 11.52.

Quando se estuda a austenitização durante a transformação isotérmica para uma série de temperaturas na região intercrítica (ferrita + austenita), são construídos os diagramas transformação-tempo-temperatura (TTT) para a formação da austenita em um dado aço. As curvas de início e fim de formação da austenita não apresentam a forma em "C", como ocorre, por exemplo, na transformação da austenita em perlita. A forma em "C" se deve à dependência das taxas de nucleação e crescimento da perlita com a temperatura. À medida que a temperatura decresce, as taxas de nucleação e crescimento aumentam, devido ao aumento da força motriz termodinâmica para a transformação. Entretanto, a temperaturas suficientemente baixas, este acréscimo na força motriz termodinâmica é compensado pelo decréscimo da mobilidade atômica. Sendo assim, as taxas de nucleação e crescimento passam por um valor máximo a uma temperatura intermediária.

Na formação da austenita, o aumento da temperatura implica em um aumento da força motriz termodinâmica para a transformação e na mobilidade atômica, o que resulta em um aumento contínuo das taxas de nucleação e crescimento com a temperatura. O diagrama TTT para a austenitização tem a forma de um "meio C" (Fig.11.71). O intervalo de tempo

necessário para a formação da austenita decresce com o aumento da temperatura.

A formação da austenita no aquecimento contínuo pode ser estudada por meio dos chamados diagramas TAC (Transformação no Aquecimento Contínuo), que mostram a variação das temperaturas críticas de transformação em função da taxa de aquecimento (txa) do aço (Fig11.72).

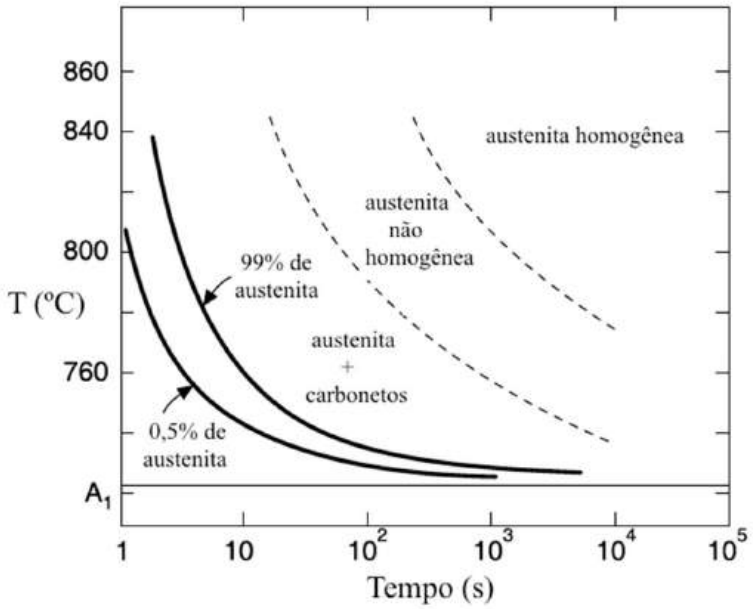


Fig.11.71- Ilustração esquemática de um diagrama TTT para a formação da austenita a partir de uma microestrutura perlítica. Adaptada de Ref. 11.53.

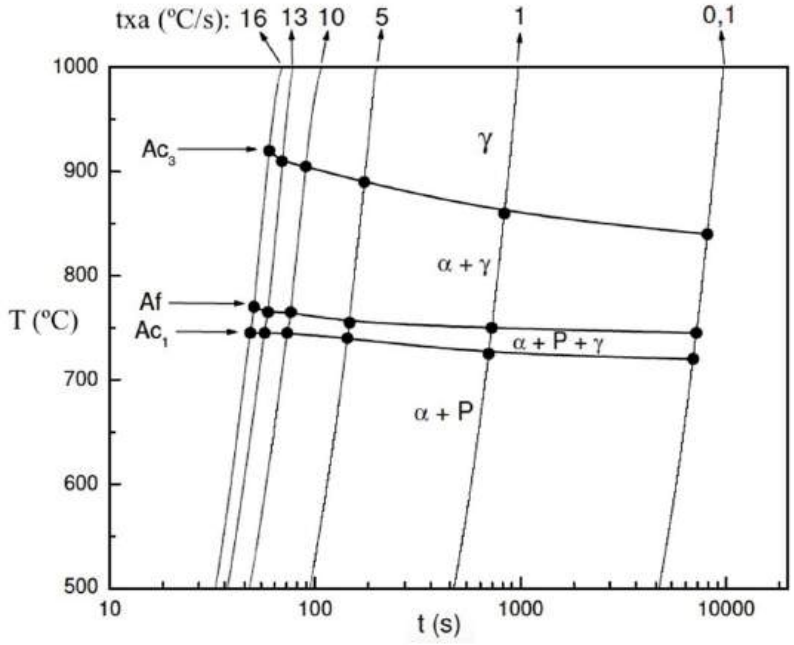


Fig.11.72- Diagrama de transformação no aquecimento contínuo (TAC) do aço Fe-0,15C-1,42Mn-0,37Si-0,031Nb (% em peso) a partir de uma microestrutura inicial constituída de ferrita e perlita. Af é a temperatura de fim de dissolução da perlita. Ref.11.52.

a) Efeito da microestrutura inicial na formação da austenita

a.1) Formação da austenita em microestrutura perlítica

A formação da austenita a partir de uma microestrutura inicial perlítica envolve a transformação eutetoide inversa, $\alpha + \theta \rightarrow \gamma$, com considerável difusão de carbono. A nucleação da austenita ocorre preferencialmente na interface entre duas colônias de perlita e na interface α/θ dentro da colônia de perlita. Na Fig.11.73 é mostrado um grão de austenita (na têmpera a austenita formada transforma-se em martensita) que se formou na perlita.

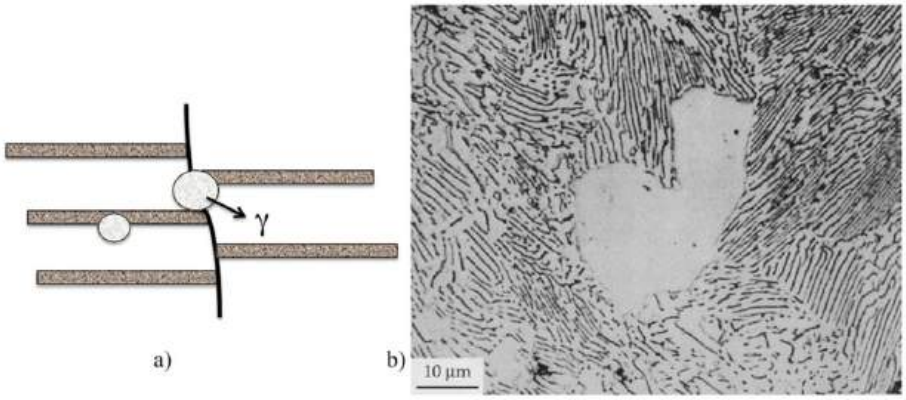


Fig.11.73- a) Sítios de nucleação da austenita na perlita. b) Grão de austenita que se formou na interface entre duas colônias de perlita em um aço eutetoide. Ref. 11.54.

A taxa de nucleação da austenita na perlita é alta, mas os sítios potenciais para a nucleação não são tão numerosos, o que leva a uma rápida saturação. Portanto, a taxa de formação da austenita é controlada pela taxa de crescimento dos grãos austeníticos, que é controlada pela difusão em volume do carbono na austenita. As distâncias médias de difusão dos átomos de carbono são da ordem do espaçamento interlamelar da perlita e, portanto, a taxa de crescimento da austenita na perlita decresce com o aumento do espaçamento interlamelar.

Como pode ser observado na Fig.11.71, acima da curva de fim de formação da austenita têm-se ainda carbonetos não dissolvidos. A microestrutura austenítica se torna mais homogênea com um longo tempo de austenitização a temperaturas logo acima da temperatura eutetoide ou, para tempos mais curtos, a temperaturas de austenitização elevadas.

a.2) Formação da austenita em microestrutura de ferrita e perlita

A austenitização de aços hipoeutetoides no aquecimento contínuo, com uma microestrutura inicial constituída de ferrita e perlita, inicia-se quando o material atinge a temperatura Ac_1 e só se completa quando o aço atinge a temperatura Ac_3. O processo de formação da austenita a partir da ferrita e perlita pode ser dividido em duas etapas, sendo a

primeira etapa a dissolução da perlita, que ocorre a temperaturas imediatamente acima de Ac_1. A nucleação dos grãos austeníticos ocorre nas interfaces entre as colônias de perlita e a transformação da perlita em austenita ocorre rapidamente, já que as distâncias médias de difusão dos átomos de carbono são da ordem do espaçamento interlamelar. A segunda etapa é a transformação da ferrita em austenita. A taxa de crescimento da austenita na ferrita é mais lenta do que na perlita e também é controlada pela difusão dos átomos de carbono na austenita.

Na Fig.11.74 é mostrada a evolução microestrutural da formação da austenita em amostras do aço Fe-0,15C-1,42Mn-0,37Si-0,031Nb (% em peso) aquecidas a 1,0°C/s e temperadas a partir de Ac_1=725ºC, Af=750ºC (temperatura de fim de dissolução da perlita) e Ac_3=860ºC. A microestrutura inicial é constituída de ferrita e perlita (27%). A austenita formada no aquecimento se transforma em martensita na têmpera.

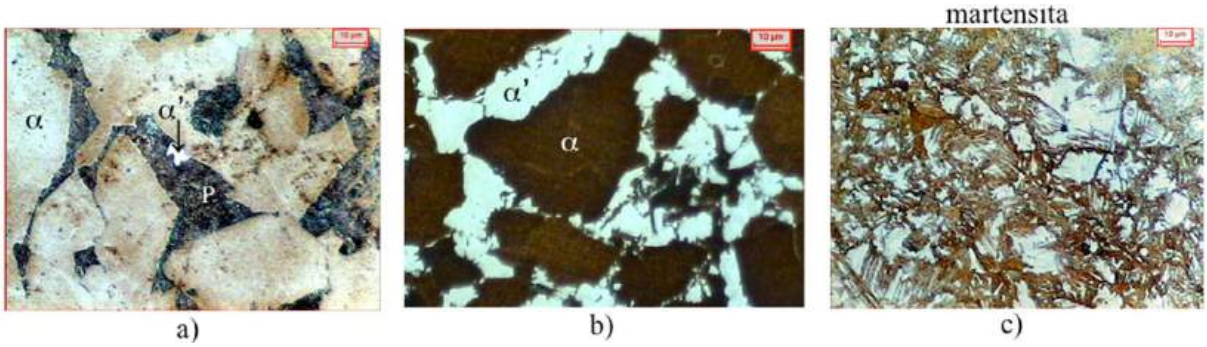


Fig.11.74- Imagens obtidas por microscopia óptica das amostras do aço Fe-0,15C-1,42Mn-0,37Si-0,031Nb (% em peso) aquecidas a 1,0ºC/s a partir de uma microestrutura inicial constituída de ferrita e perlita e temperadas de: a) Ac_1=725ºC; b) Af=750ºC; c) Ac_3=860ºC. Adaptada da Ref.11.52.

a.3) Formação da austenita em microestrutura de cementita esferoidizada e ferrita

Em uma microestrutura constituída de partículas esferoidizadas de cementita em matriz ferrítica, os grãos austeníticos nucleiam nas interfaces entre as partículas de cementita e ferrita (no interior da matriz ferrítica e nos contornos de grãos ferríticos). O crescimento da austenita neste tipo de microestrutura ocorre com a formação de uma camada de austenita em volta da partícula de cementita. À medida que a austenita vai crescendo, as interfaces α/γ e γ/θ vão se movendo simultaneamente em sentidos opostos, consumindo a matriz ferrítica e o carboneto, por meio da difusão do carbono na austenita (Fig.11.75).

a.4) Formação da austenita em microestrutura martensítica

Uma microestrutura inicial martensítica se decompõe no aquecimento contínuo em uma

microestrutura de finos carbonetos dispersos em uma matriz ferrítica, antes da temperatura de fim de austenitização ser alcançada. Esta microestrutura é chamada de martensita revenida. Assim, a formação da austenita a partir de uma microestrutura martensítica envolve os mesmos mecanismos descritos para a formação da austenita a partir de uma microestrutura inicial composta de partículas de carbonetos esferoidizados em uma matriz ferrítica. Na martensita revenida, a dispersão dos carbonetos é muito mais fina que aquela encontrada em um aço esferoidizado.

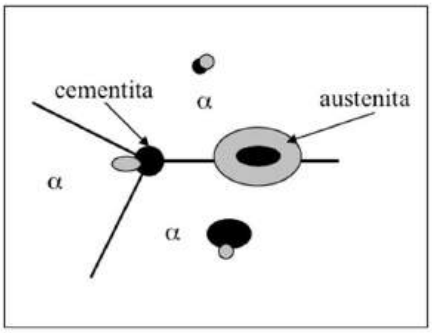


Fig.11.75. Ilustração esquemática da formação da austenita em um aço esferoidizado.

A formação da austenita em aços martensíticos produz duas morfologias de cristais austeníticos: uma equiaxial e outra acicular. A austenita equiaxial nucleia nos contornos dos grãos austeníticos que se transformaram em pacotes de martensita no resfriamento prévio. A austenita acicular nucleia na interface entre as ripas de martensita.

b) Efeito da taxa de aquecimento na formação da austenita

Na Fig.11.72, observa-se que a taxa de aquecimento influencia as temperaturas críticas, Ac_1 e Ac_3, sendo o efeito mais pronunciado sobre a temperatura Ac_3. Tem sido relatado que a influência da taxa de aquecimento sobre as temperaturas Ac_1 e Ac_3 é similar para todas as microestruturas iniciais. O aumento da taxa de aquecimento reduz o intervalo de tempo de formação da austenita, reduzindo a duração do processo de difusão, que demanda maior energia para a transformação e, portanto, maior valor de Ac_3 (Fig.11.72 e Fig.11.76).

c) Efeito da composição química na formação da austenita

Os elementos de liga influenciam as temperaturas de início (Ac_1) e fim (Ac_3) de formação da austenita e fórmulas empíricas têm sido desenvolvidas por regressão linear de uma grande quantidade de dados experimentais. Por exemplo, da Ref. 11.56 tem-se as seguintes fórmulas para Ac_1 e Ac_3:

$$\begin{aligned} Ac_1 &= 723 - 10{,}7x\%W_{Mn} - 16{,}9x\%W_{Ni} + 29{,}1x\%W_{Si} + 16{,}9x\%W_{Cr} + 290x\%W_{As} \\ &\quad + 6{,}38x\%W_{W} \\ Ac_3 &= 910 - 203x\sqrt{\%W_C} - 15{,}2x\%W_{Ni} + 44{,}7x\%W_{Si} + 104x\%W_{V} + 31{,}5x\%W_{Mo} \\ &\quad + 13{,}1x\%W_{W} - 30x\%W_{Mn} + 11x\%W_{Cr} + 20x\%W_{Cu} - 700x\%W_{P} \\ &\quad - 400x\%W_{Al} - 120x\%W_{As} - 400x\%W_{Ti} \end{aligned} \qquad (11.27)$$

onde $\%W_X$ é % em peso do elemento X. Os elementos de liga que estabilizam a austenita, tais como: C, Ni, Mn e Al, abaixam as temperaturas Ac_1 e Ac_3 (coeficientes negativos nas equações), enquanto os elementos de liga que estabilizam a ferrita, tais como: Si, Cr e W, elevam as temperaturas Ac_1 e Ac_3 (coeficientes positivos nas equações).

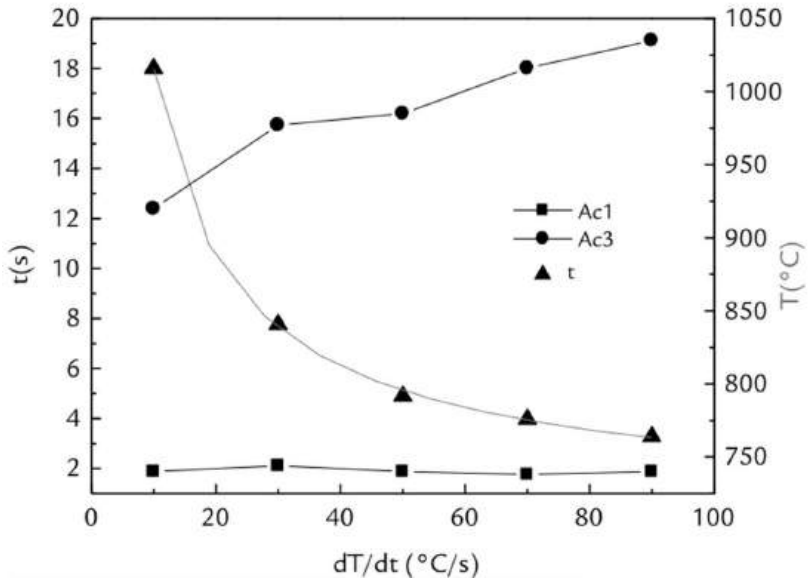


Fig.11.76- Temperaturas Ac_1 e Ac_3, e o tempo de formação da austenita em função da taxa de aquecimento. Aço: Fe-0,29C-0,52Mn-0,19Si-0,01Ni-0,97Cr-0,16Mo (% em peso). Ref. 11.55.

d) Crescimento de grão austenítico

A austenita forma-se por um processo de nucleação e crescimento. Os grãos austeníticos nucleiam em diversos sítios preferenciais e crescem. A partir de um determinado momento, quando todos os grãos austeníticos formados se encontram, a microestrutura inicial é completamente transformada em austenita. Neste momento, a austenita possui um tamanho de grão austenítico inicial.

Na **ausência de partículas de segunda fase**, se o material é mantido a temperaturas suficientemente altas por um certo intervalo de tempo, os grãos começam a crescer, sendo que os grãos maiores crescem às expensas dos menores por meio do movimento dos contornos de grãos. A força motriz para esse crescimento de grão é a redução da área de contorno de grão por unidade de volume no material.

Na **presença de partículas de segunda fase**, quando um contorno de grão da austenita em movimento encontra uma partícula, seu movimento é bloqueado devido à força de ancoramento exercida pelas partículas nesses contornos. A razão para isso é que a área do contorno diminui quando ele intercepta a partícula e, sendo a partícula imóvel, para que o contorno continue a sua movimentação é necessário criar uma superfície. Os aços que possuem uma microestrutura austenítica refinada contêm elementos de liga, tais como: Ti, V, Nb e Al, que têm uma forte tendência a formar finos carbonetos e nitretos. A efetividade das partículas de segunda fase em inibir o crescimento de grão está associada a baixas temperaturas de austenitização e tempos de aquecimento plausíveis. Com o aumento da temperatura de austenitização, as partículas de segunda fase coalescem e aumentam de tamanho, perdendo a capacidade de inibir o crescimento de grão austenítico. Em temperaturas mais elevadas, os precipitados são dissolvidos, o que provoca um rápido crescimento de grão, produzindo um tamanho de grão anormal (Fig.11.77).

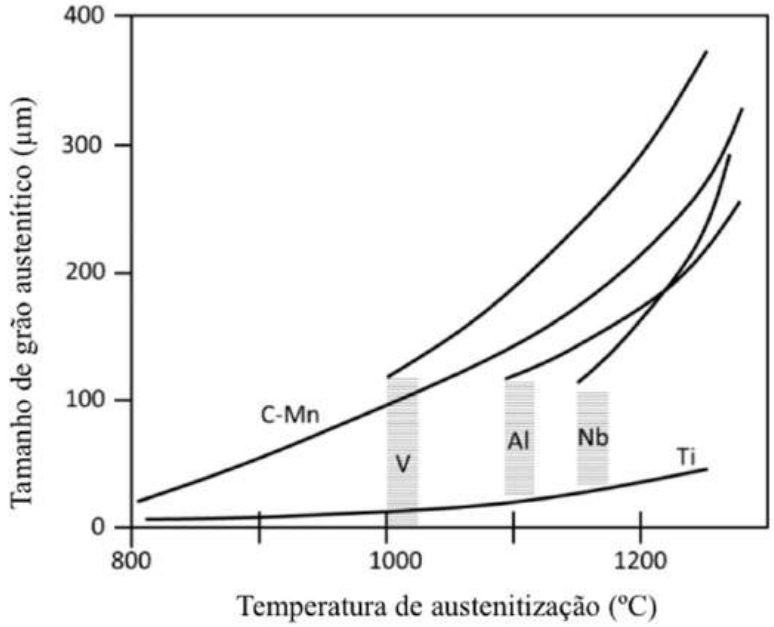


Fig.11.77- Efeito da temperatura de austenitização sobre o tamanho de grão austenítico. O Ti possui a mais alta temperatura de dissolução, seguido do Nb (≈1150ºC), Al (≈1100ºC) e V (≈1000ºC). Adaptada da Ref. 11.57.

11.5.2 Esferoidização

A esferoidização é um processo (ou tratamento térmico de recozimento) aplicado aos aços de médio e alto teor de carbono, com o objetivo de e obter uma microestrutura composta por partículas aproximadamente esféricas de cementita em matriz ferrítica. A microestrutura esferoidizada é uma estrutura macia e de maior usinabilidade que quaisquer outras estruturas

que podem ser obtidas em aços de médio e alto teor de carbono.

A força motriz termodinâmica para o processo de esferoidização é a redução da energia superficial associada com as interfaces da cementita. A cementita lamelar presente na perlita tem uma razão superfície/volume muito grande e, portanto, uma elevada energia superficial. A fim de reduzir essa energia, as lamelas de cementita se quebram em pequenas partículas que são aproximadamente esféricas. As partículas esféricas têm a menor razão superfície/volume relativa à outras formas das partículas. Assim, as microestruturas esferoidizadas são as mais estáveis que podem ser produzidas em aços. O processo de esferoidização inicia-se com o aquecimento da estrutura a temperaturas elevadas por períodos prolongados, de modo a permitir a formação de partículas esféricas por meio de um processo controlado por difusão.

Quando o aço a esferoidizar é hipereutetoide, o recozimento de esferoidização deve ser precedido de uma austenitização completa e o aço deve ser resfriado a uma taxa conveniente que impeça a formação da rede de cementita proeutetoide, normalmente presente na microestrutura do aço hipereutetoide.

A esferoidização é convencionalmente encontrada por recozimentos prolongados a temperaturas que dependem do tipo de aço e das propriedades mecânicas desejadas. A esferoidização pode ocorrer pelos seguintes métodos: - aquecimento por um tempo prolongado a uma temperatura logo abaixo da temperatura Ac_1 (recozimento subcrítico) (Fig.11.78 - método **a**); - aquecimento e resfriamento alternado em torno da temperatura Ac_1 por vários ciclos, com posterior resfriamento lento (recozimento cíclico, Fig.11.78 - método **b**); - aquecimento até uma temperatura de acima de Ac_1, permanecendo nesta temperatura por determinado tempo, sendo posteriormente resfriado lentamente (recozimento intercrítico, Fig.11.78 - método **c**).

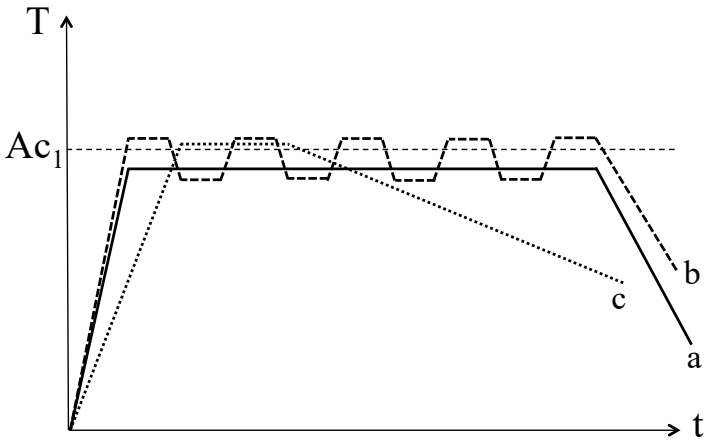


Fig.11.78- Ilustração esquemática de métodos de esferoidização.

No recozimento subcrítico, a transição morfológica da cementita ocorre na ausência de qualquer transformação de fase e é um processo mais eficiente para aços hipoeutetoides, enquanto, para aços hipereutetoides, a mudança morfológica é obtida com maior segurança usando o recozimento intercrítico ou o recozimento cíclico. Uma temperatura de transformação mais próxima de Ac_1 resulta em uma estrutura esferoidizada mais grosseira (partículas esféricas de cementita maiores) e mais macia (Fig.11.79a). Se a transformação ocorre em uma temperatura mais baixa que Ac_1, uma estrutura com constituintes mais finos e mais dura será obtida (Fig.11.79b).

A taxa de esferoidização está diretamente relacionada com a difusão do carbono na ferrita e ela decresce com o crescimento do tamanho médio da partícula. Elementos de liga formadores de carbonetos, tais como: Mo, Cr e V, diminuem a taxa do processo de esferoidização. No tratamento térmico de esferoidização subcrítico, a taxa de esferoidização aumenta se a estrutura é deformada previamente a frio.

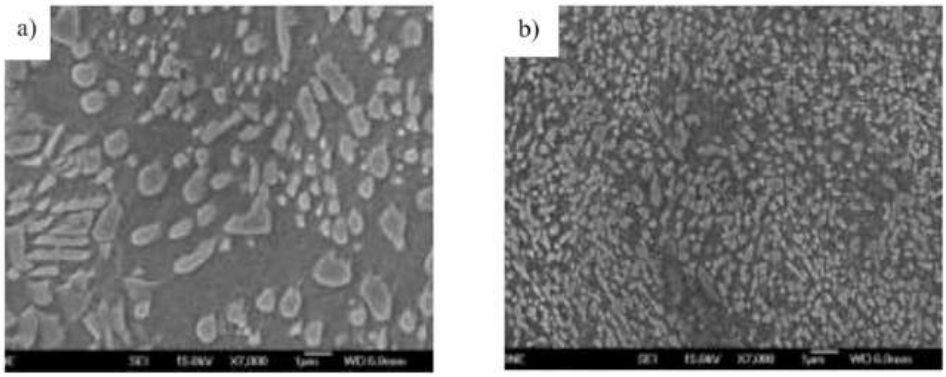


Fig.11.79- Microestruturas das amostras do aço Fe-0,57C-0,29Si-0,77Mn-0,46Cr (% em peso) recozidas por 6h nas temperaturas: a) 720ºC; b) 630ºC. Adaptada da Ref. 11.58.

O mecanismo de esferoidização da perlita, por meio do aquecimento de uma estrutura perlítica a uma temperatura ligeiramente abaixo de Ac_1 e sua manutenção nessa temperatura por períodos prolongados, envolve: - quebra da lamelas de cementita em pequenas partículas; - formação e subsequente dissolução das partículas esféricas menores; - crescimento (coalescimento) das partículas esféricas maiores com o aumento do tempo e da temperatura, promovido pela redução da energia superficial, o que diminui o número de partículas esferoidizadas e aumenta a distância entre elas.

O espaçamento interlamelar da perlita afeta a cinética de esferoidização, como mostrado para o aço Fe-0,74C-0,71Si (% em peso) na Fig.11.80. Para um espaçamento interlamelar grande (perlita grosseira), a completa esferoidização demanda centenas de horas de tratamento térmico de recozimento subcrítico.

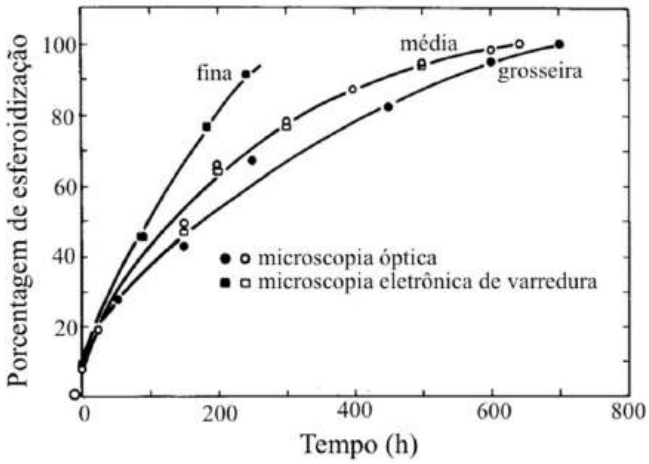


Fig.11.80- Porcentagem volumétrica de esferoidização como uma função do tempo de recozimento a 700ºC da perlita fina, média e grosseira em um aço contendo Fe-0,74C-0,71Si (% em peso). Adaptada da Ref. 11.59.

11.5.3 Revenimento

A martensita nos aços é bastante dura (alta resistência mecânica), mas pode ser muito frágil (baixa tenacidade). A baixa tenacidade das microestruturas martensíticas deve-se a vários fatores, incluindo a distorção do retículo causada pelos átomos de carbono aprisionados em sítios octaédricos na martensita, a segregação de átomos de impurezas nos contornos de grãos da austenita, a formação de carbonetos e as tensões residuais produzidas durante a têmpera. O revenimento é o tratamento térmico aplicado aos aços endurecidos, cujo principal objetivo é aumentar a sua tenacidade. Uma combinação de resistência mecânica, tenacidade e ductilidade pode ser produzida em um aço quando a estrutura martensítica (como temperada) é aquecida a uma temperatura adequada abaixo da temperatura A_1.

O revenimento envolve a redistribuição de átomos de carbono, precipitação de carbonetos finos e coerentes, decomposição da austenita retida, coalescimento e esferoidização da cementita e precipitação de carbonetos de elementos de liga.

Em princípio, vários processos físicos que levam ao revenimento da martensita iniciam tão logo a martensita é aquecida acima da temperatura ambiente. Esses processos físicos são associados com diferentes faixas de temperaturas, ou seja, a diferentes estágios. Os mecanismos de transformações nesses estágios são **modos reconstrutivos**, com transporte de átomos de curto e longo alcance.

Estudo do revenimento pode ser feito por meio de medições de propriedades mecânicas, mudanças microestruturais (por meio da microscopia óptica, eletrônica de varredura, eletrônica de transmissão e difração de raios X) e dilatometria.

A estrutura martensítica (mistura de martensita e austenita retida) é metaestável e sua instabilidade se deve:

- ✓ supersaturação de átomos de carbono no retículo cristalino da martensita, que é força motriz para a formação de carbonetos;
- ✓ energia de deformação associada com a estrutura de discordâncias ou maclas da martensita, que é a força motriz para o processo de recuperação e recristalização;
- ✓ energia interfacial associada com a alta densidade de contornos de ripas ou placas, que é a força motriz para o crescimento dos grãos da matriz ferrítica;
- ✓ austenita residual, que é força motriz para a transformação da austenita na mistura ferrita + carbonetos no revenimento.

Os aços de baixo carbono na condição como temperado à temperatura ambiente sofrem o processo de pré-precipitação durante a têmpera, devido a sua alta temperatura M_S e a alta mobilidade dos átomos intersticiais. Esse fenômeno evidenciado pela precipitação de carbonetos na têmpera é denominado de **autorrevenimento**.

No aquecimento da estrutura martensítica, o revenimento ocorre em quatro estágios, cujas faixas de temperaturas se superpõem, dependendo do tempo de revenimento.

Estágio I - 25ºC a 250ºC

No primeiro estágio do revenimento ocorre a precipitação do carboneto de transição ε ($Fe_{2,4}C$) da martensita e, no caso de aços com elementos de liga, o Fe pode ser trocado por outros elementos. O carboneto ε tem estrutura HC e ocorre como placas finas na matriz (Fig.11.81). Em aços de baixo carbono (<0,2% em peso) é improvável a formação desse carboneto, ocorrendo a difusão e segregação de carbono nas discordâncias e contornos das ripas.

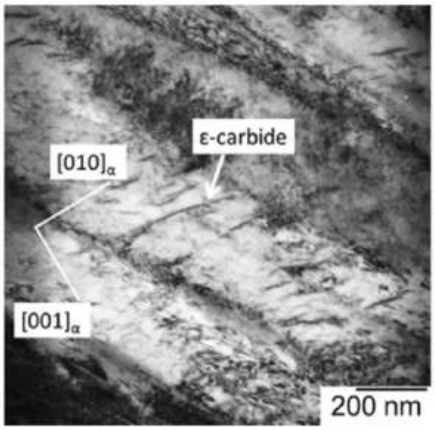
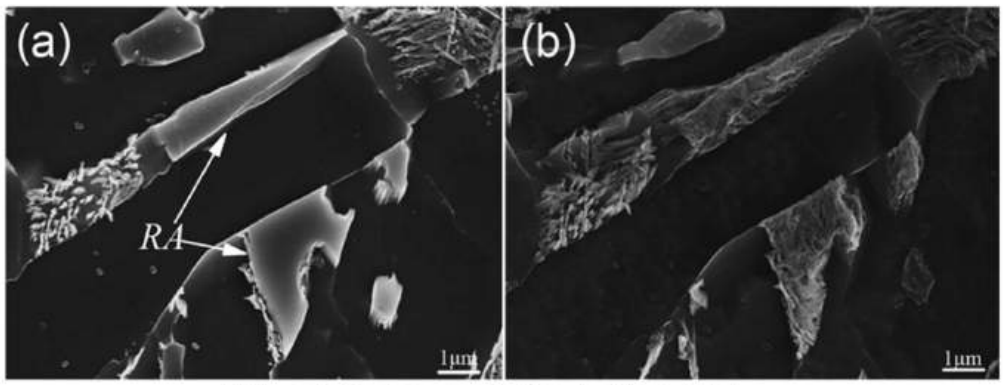


Fig.11.81- Carboneto ε em um aço temperado e revenido de composição Fe-0,3C-1,6Si-3,5Mn (% em peso) Ref. 11.60.

No primeiro estágio do revenimento, a martensita em aços de alto carbono se decompõe na mistura de duas fases: carboneto de transição ε e martensita de baixo carbono, que resulta em uma diminuição simultânea da tetragonalidade. O conteúdo de carbono nessa martensita de baixo carbono é de aproximadamente 0,25% em peso e é independente do conteúdo de carbono da martensita original.

Estágio II - 200 a 300ºC

No segundo estágio do revenimento, a austenita retida após a têmpera tende a se decompor em ferrita e cementita (Fig.11.82).



RA- retained austenite (austenita retida)

Fig.11.82- Evolução microestrutural na amostra: a) como temperada; b) como revenida a 230ºC por 5h. Aço: Fe-0,25C-0,19Si-1,45Mn-0,18Cr-0,53Mo (% em peso). Ref. 11.61.

Estágio III - 250 a 350ºC

Nesta faixa de temperatura, a cementita primeiro aparece na microestrutura como uma distribuição de placas, a matriz perde sua tetragonalidade e torna-se ferrita. Durante o revenimento, os sítios mais prováveis para a nucleação da cementita são as interfaces entre os carbonetos ε e a matriz. À medida que a cementita cresce, as partículas de carbonetos ε gradualmente desaparecem. O segundo sítio para a nucleação da cementita são as maclas, que ocorrem em martensitas de alto carbono, e a cementita tende a crescer ao longo dos contornos dessas maclas. O terceiro sítio para a nucleação da cementita são os contornos das ripas de martensita. A precipitação também pode ocorrer nos contornos dos grãos prévios da austenita. Na Fig.11.83 é mostrada a cementita que se forma no revenimento dentro das ripas e entre as ripas de martensita.

Estágio IV - T>350ºC

No quarto estágio do revenimento, as partículas de cementita sofrem um processo de

coalescimento tornando-se esferoidizadas. O coalescimento inicia entre 300 e 400ºC, enquanto a esferoidização ocorre com o aumento da temperatura até 700ºC.

Entre 350 e 600ºC existe um considerável rearranjo de discordâncias dentro e nos contornos das ripas, reduzindo a densidade de discordâncias (fenômeno de recuperação). Entre 600 e 700ºC ocorre a recristalização, que resulta na formação de grãos equiaxiais de ferrita com partículas de cementita esferoidizada nos contornos e dentro dos grãos (Fig.11.84).

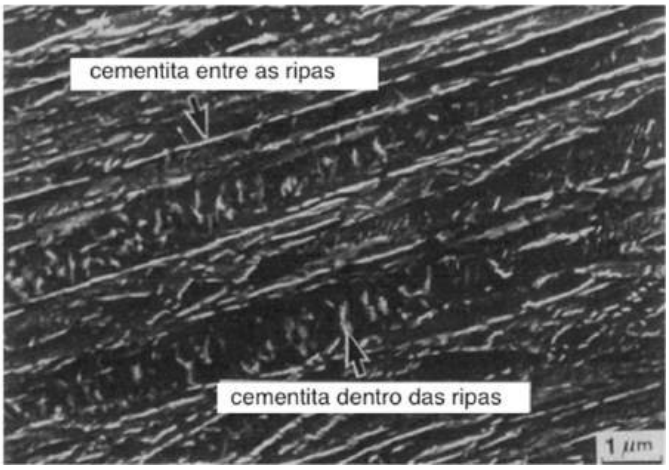


Fig.11.83- Cementita precipitada dentro e entre as ripas no aço temperado e revenido a 350ºC por 1h: Fe-0,38C-0,8Mn-0,5Si-1,7Ni-0,8Cr-0,2Mo (% em peso). Adaptada da Ref. 11.62.

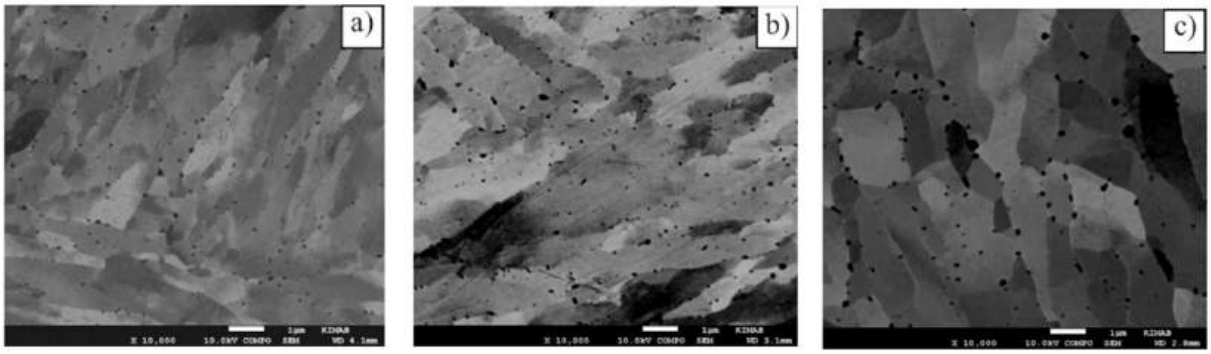


Fig.11.84- Evolução da microestrutura do aço contendo Fe-0,16C-0,028Si-0,08Mn-4,05Cr (% em peso) revenido a 700ºC por: a) 30min; b) 2h; c) 100h. Ref. 11.63.

REFERÊNCIAS

11.1- David A. Porter et al., Phase Transformations in Metals and Alloys. Taylor & Francis Group, 2009.

11.2- H. K. D. H. Bhadeshia and R. W. K. Honeycombe, Steels: Microstructure and Properties. Elsevier, 4th edition, 2017.

11.3- F. C. Campbell, Elements of Metallurgy and Engineering Alloys. ASM International, 2008.

11.4- A. L. Costa e Silva e P. R. Mei, Aços e ligas especiais. Editora Edgard Blücher, 2nd edição, 2006.

11.5- G. N. Haidemenopoulos, Physical Metallurgy: Principles and Design. Taylor & Francis Group, 2018.

11.6- N. Ridley, A Review of the Data on the Interlamellar Spacing of Pearlite. Metallurgical Transactions A, 15(1984)1019-1036.

11.7- H. Colpaert, Metallography of steels: Interpretation of Structure and the Effects of Processing. Updated and Translated by A. L. V. da Costa e Silva. ASM International, 2018.

11.8- A. K. Sinha, Physical Metallurgy Handbook. McGraw-Hill, 2003.

11.9- E. C. Bain and H. W. Paxton, Alloying Elements in Steel. American Society for Metals, 2nd edition,1961.

11.10- G. F. V. Voort (Editor), Atlas of Time-Temperature Diagrams for Irons and Steels. ASM International, 1991.

11.11- C. Garcia de Andrés et al., Application of dilatometric analysis to the study of solid–solid phase transformations in steels. Materials Characterization, 48(2002)101-111.

11.12- C. A. Dubé, H. I. Aaronson and R. F. Mehl, La formation de la ferrite proeutectoide dans les aciers au carbone. Revue de Métallurgie, 55(1958)201-210.

11.13- H. Guo et al., Variant selection of bainite on the surface of allotriomorphic ferrite in a low carbon steel. Materials Characterization, 67(2012)34-40.

11.14- C. Capdevila et al., Relevant aspects of allotriomorphic and idiomorphic ferrite transformation kinetics. Materials Science and Technology, 19(2003)195-201.

11.15- H. K. D. H. Bhadeshia, Theory of Transformations in Steels. Taylor & Francis Group, 2021.

11.16- R. L. Bodnar and S. S. Hansen, Effects of austenite grain size and cooling rate on Widmanstätten ferrite formation in low-alloy steels. Metallurgical and Materials Transactions A, 25(1994)665–675.

11.17- H. K. D. H. Bhadeshia, Rationalisation of shear transformations in steels. Acta Metallurgica, 29(1981)1117–1130.

11.18- G. Krauss and S. W. Thompson, Ferritic Microstructures in Continuously Cooled Low and Ultra-low Carbon Steels. ISIJ International, 35(1995)937-945.

11.19- T. Araki et al., Atlas for Bainitic Microstructure. Tokyo: Bainite Committee of ISIJ, ISIJ International, 1st edition, V.1, 1992.

11.20- S. W. Thompson and G. Krauss, Continuous Cooling Transformations and Microstructures in a Low-Carbon, High-Strength Low-Alloy Plate Steel. Metallurgical Transactions A, 21A(1990)1493-1503.

11.21- M. V. Kral and G. Spanos, Three-Dimensional Analysis of Proeutectoid Cementite Precipitates. Acta Materialia, 47(1999)711-724.

11.22- A. M. Elwazri et al., The effect of microstructural characteristics of pearlite on the mechanical properties of hypereutectoid steel. Materials Science and Engineering A, 404(2005)91-98.

11.23- H. Torkamani et al., Evolution of Pearlite Microstructure in Low-Carbon Cast Microalloyed Steel Due to the Addition of La and Ce. Metallurgical and Materials Transactions A, 49(2018)4495-4508.

11.24- S. N. Doi and H. J. Kestnebach, Determination of the Pearlite Nodule Size in Eutectoid Steels. Metallography, 23(1989)135-146.

11.25- J. D. Verhoeven, Metallurgy of Steel for Bladesmiths & Others who Heat Treat and Forge Steel. 2005.

11.26- R. F. Mehl and W. C. Hagel, The Austenite: Pearlite Reaction. Progress in Metal Physics, 6(1956)74-134.

11.27- R. J. Dippenaar and R. W. K. Honeycombe, The crystallography and nucleation of pearlite. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 333(1973)455-467.

11.28- D. D. Pearson and J. D. Verhoeven, Forced Velocity Pearlite in High Purity Fe-C Alloys: Part I. Experimental. Metallurgical Transactions A, 15A(1984)1037-1045.

11.29- R. Abbaschian, L. Abbaschian and R. E. Reed-Hill, Physical Metallurgy Principles. Cengage Learning, 4th Edition, 2009.

11.30- A. S. Pandit and H. K. D. H. Bhadeshia, Divorced pearlite in steels. Proceeding of the Royal Society A, 468(2012)2767–2778.

11.31- A. P. G. Chaves et al., Effect of the Microstructure on the Wear Resistance of a Pearlitic Steel. Materials Research, 23(2020), e20190605.

11.32- J. Toribio et al., Influence of Microstructure on Strength and Ductility in Fully Pearlitic Steels. Metals, 6(2016)318-330.

11.33- H. Ohtani et al., Morphology and properties of low-carbon bainite. Metallurgical Transactions A, 21(1990)877-888.

11.34- B. L. Bramfitt and J. G. Speer, A perspective on the morphology of bainite. Metallurgical Transactions A, 21(1990)817–829.

11.35- S. Zajac et al., Characterization and Quantification of Complex Bainitic Microstructures in High and Ultra-High Strength Linepipe Steels. Materials Science Forum, 500-501(2005)387-394.

11.36- F. G. Caballero, Carbide-free bainite in steels, in Phase Transformation in Steels, V.2, edited by E. Pereloma and D. V. Edmonds. Woodhead Publishing Limited, 2012.

11.37- S. Khare et al., Carbide–free Bainite: Compromise between Rate of Transformation and Properties. Metallurgical and Materials Transactions A, 41(2010)922-928.

11.38- L. C. Chang and H. K. D. H. Bhadeshia, Microstructure of lower bainite formed at large undercoolings below bainite start temperature. Materials Science and Technology, 12(1996)233-236.

11.39- J. S. Kang et al., Three-dimensional characterization of bainitic microstructures in low-carbon high-strength low-alloy steel studied by electron backscatter diffraction. Materials Characterization, 79(2013)110-121.

11.40- M. Azuma et al., Modelling Upper and Lower Bainite Transformation in Steels. ISIJ International, 45(2005)221-228.

11.41- H. K. D. H. Bhadeshia and D. V. Edmonds, Bainite in silicon steels: new composition-properties approach – Part 1. Metal Science, 17(1983)411-419.

11.42- H. K. D. H. Bhadeshia, Bainite in Steels. 3rd edition, Maney Publishing, 2017.

11.43- C. Garcia-Mateo et al., Development of Hard Bainite. ISIJ International, 43(2003)1238-1243.

11.44- N. F. Kennon, Schematic Transformation Diagrams for Steel. Metallurgical Transactions A, 9(1978)57-66.

11.45- B. P. J. Sandvik and H. P. Nevalainen, Structure-property relationships in commercial low-alloy bainitic-austenitic steel with high strength, ductility and toughness. Metals Technology, (1981)213-220.

11.46- W. Steven and A. G. Haynes, The temperature of formation of martensite and bainite in low alloy steels. Journal of the Iron and Steel Institute, 183(1956)349–359.

11.47- T. Song et al., Effect of Boron on the Isothermal Bainite Transformation. Metallurgical Transactions A, 44(2013)1686-1705.

11.48- S. S. Babu and H. K. D. H. Bhadeshia, Transition from bainite to acicular ferrite in reheated Fe-Cr-C weld deposits. Materials Science and Technology, 6(1990)1005-1020.

11.49- Z. Tang and E. Stumpf, The role of molybdenum additions and prior deformation on acicular ferrite formation in microalloyed Nb–Ti low-carbon line-pipe steels. Materials Characterization, 59(2008)717-728.

11.50- G. Krauss, Steels: Processing, Structure, and Performance. ASM International, 2nd edition, 2015.

11.51- W. D. Callister, Jr and D. G. Rethwisch, Materials Science and Engineering: An Introduction. John Wiley & Sons, Inc., 9th edition, 2013.

11.52- F. L. G. Oliveira, M. S. Andrade and A. B. Cota, Kinetics of austenite formation during continuous heating in a low carbon steel. Materials Characterization, 58(2007)256-261.

11.53- T.V. Rajan et al., Heat Treatment: Principles and Techniques. PHI Learning Private Limited, 2nd edition, 2011.

11.54- A. Jacot et al., Modelling of Reaustenitization from the Perlite Structure in Steel. Acta Materialia, 46(1998)3949-3962.

11.55- M. Q. Macedo, A. B. Cota and F. G. S. Araújo, The kinetics of austenite formation at high heating rates. REM: Revista Escola de Minas, 64(2011)163-167.

11.56- K. W. Andrews, Empirical Formulae for the Calculation of Some Transformation Temperatures. Journal of Iron and Steel Institute, 203(1965)721-727.

11.57- L. J. Cuddy and J. C. Raley, Austenite Grain Coarsening in Microalloyed Steels. Metallurgical Transactions A, 14A(1983)1989-1995.

11.58- J. Huo, The spheroidizing tendency and spheroidization mechanism of 75Cr1 steel. MATEC Web of Conferences, V.242, 2018.

11.59- S. Chattopadhyay and C. M. Sellars. Quantitative measurements of pearlite spheroidization. Metallography, 10(1977)89-105.

11.60- F. HajyAkbary et al., Interaction of carbon partitioning, carbide precipitation and bainite formation during the Q&P process in a low C steel. Acta Materialia, 104(2016)72-83.

11.61- G. Yan et al., Characteristic of retained austenite decomposition during tempering and its effect on impact toughness in SA508 Gr.3 steel. Journal of Nuclear Materials, 483(2017)167-175.

11.62- B. C. Kim et al., In situ fracture observations on tempered martensite embrittlement in an AlSl 4340 steel. Metallurgical Transactions A, 22A(1991)1889-1892.

11.63- C. Techaboonanek, Precipitation during Tempering of Martensite in Fe-Cr-C alloys. Master of Science Thesis, Stockholm, Sweden 2012. <https://kth.diva-portal.org/smash/get/diva2:558852/FULLTEXT01.pdf>.

11.64- H. Boyer (editor), Atlas of isothermal transformation and cooling transformation diagrams. ASM: American Society for Metals, 1977.

EXERCÍCIOS

11.1) Um aço com 0,4% em peso de C é austenitizado a 1200°C e depois levado a 730°C por 10s. Após esse tempo, verifica-se que a ferrita cresceu cerca de 2μm. Estime o coeficiente de difusão do carbono na austenita nesta temperatura.

11.2) Para uma liga Fe-1,15C (% em peso) determine: a) a temperatura na qual a austenita começa a se transformar no resfriamento muito lento; b) o microconstituinte primário que se forma; c) a composição e a quantidade de cada fase presente a 728ºC; d) a composição e a quantidade de cada fase a 726ºC; e) a composição e a quantidade de cada microconstituinte presente a 726ºC. Lembre-se que a temperatura eutetoide é 727ºC.

11.3) a) O aço contém 8% de Fe_3C e 92% de ferrita à temperatura ambiente. Estime o teor de carbono do aço e diga se ele é hipoeutetoide ou hipereutetoide.
b) O aço contém 18% de Fe_3C e 82% de ferrita à temperatura ambiente. Estime o teor de carbono do aço e diga se ele é hipoeutetoide ou hipereutetoide.

11.4) Um aço é aquecido até que se forme 40% de austenita contendo 0,5% em peso de C. Estime a temperatura e o teor de carbono do aço.

11.5) É possível ter uma liga Fe-C na qual a quantidade de ferrita é 86% e a de perlita é 97,1% à temperatura ambiente?

11.6) a) Usando os dados da Tabela 11.2, determine a solubilidade do carbono na austenita metaestável ($\%W_C$ - % em peso) na temperatura de 620ºC, supondo que a solubilidade pode ser expressa por: $\%W_C = A\exp(-Q/RT)$.

Tabela 11.2- Solubilidade do carbono na austenita metaestável

Temperatura (ºC)	1100	1000	900	800	727
$\%W_C$	1,92	1,55	1,22	0,94	0,76

b) Em um aço com 0,22% em peso de C transformado a 620ºC, qual é a fração da microestrutura que será ferrita proeutetoide?

11.7) Considere a perlita formada durante transformação isotérmica da austenita em um aço contendo 0,5% em peso de C a 727ºC. a) Qual é a composição química da perlita? b) Calcule

a razão entre as espessuras das lamelas de ferrita e cementita, supondo que as duas fases têm a mesma densidade. c) Qual é a fração da microestrutura que se transforma em perlita?

11.8) Uma liga Fe-C contendo 0,6% em peso de C tem uma microestrutura consistindo em 85% de perlita e 15% de ferrita. a) São estas as quantidades dos microconstituintes esperadas após um resfriamento muito lento? Calcule as quantidades esperadas e explique a razão para as quantidades observadas. b) Estime a % em peso de C na perlita.

11.9) A equação de JMAK, $f = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{3} I \left(v_c\right)^3 t^4\right]$, pode, em muitos casos, descrever adequadamente a cinética de transformação da austenita em perlita. Sabe-se que para o aço com 0,78% em peso de C:

- T=700ºC: I=6,31x10^{5}núcleos/m^{3}s e v_c=3,16x10^{-7}m/s;
- T=550ºC: I=1,00x10^{12}núcleos/m^{3}s e v_c=8,01x10^{-6}m/s.

Obtenha as curvas da transformação perlítica para este aço a 700ºC e 550ºC: fração transformada em função do tempo (escala logarítmica).

11.10) A microestrutura da perlita transformada isotermicamente deve ter espaçamento idêntico em todas as colônias. Contudo, frequentemente sua microestrutura mostra que o espaçamento interlamelar varia de colônia para colônia. Por que isso ocorre?

11.11) a) Por que a ferrita de Widmanstätten é capaz de crescer pelo mecanismo de cisalhamento a pequenos sub-resfriamentos abaixo da temperatura de transformação de equilíbrio?
b) Por que não se observa na bainita longas placas de carbonetos como na perlita?

11.12) Explique por quê:
a) a martensita, ferrita de Widmanstätten e bainita ocorrem na forma de finas placas;
b) o elemento de liga tem um maior efeito na cinética de uma transformação reconstrutiva quando comparada com o correspondente efeito na transformação de cisalhamento.

11.13) Qual é a diferença entre a bainita e a martensita com relação aos mecanismos de nucleação e crescimento?

11.14) a) A bainita superior em aços convencionais consiste em uma mistura de ferrita e cementita. Como pode a cementita ser eliminada da microestrutura. b) Uma dificuldade associada à microestrutura mista de ferrita bainítica e austenita retida é que a austenita, quando presente em grandes quantidades, pode ser instável e se transformar em martensita frágil de alto teor de carbono. Cite e explique três métodos que permitem reduzir a quantidade de austenita retida.

11.15) Uma peça de aço, que foi temperada após um prolongado período a 700ºC, tem uma microestrutura constituída de ferrita e martensita. Explique como isso pode acontecer?

11.16) Explique qual o significado do termo para-equilíbrio.

11.17) O aço 300M é usado na fabricação de trem de aterrisagem de avião na condição temperada e revenida (martensita revenida). Sua composição química (%W - % em peso) é: Fe-0,4C-0,7Mn-1,6Si-0,8Cr-1,8Ni-0,25Mo. Quando transformado em bainita, sua grande concentração de Si impede a precipitação de cementita, de modo que a bainita consiste em uma mistura de ferrita bainítica e austenita residual. Use a curva T_0 (Fig.11.85) e, junto com a equação empírica para determinar M_S, calcule:

a) a máxima fração de ferrita bainítica que pode se formar durante a transformação a 650K;

b) a fração de martensita ($f_{\alpha'}$) que se forma quando a austenita residual é resfriada à temperatura ambiente; fração de martensita: $1-f_{\alpha'}=\exp\left[-0,011\left(M_S-T\right)\right] \quad T<M_S$.

$M_S=561–474x\%W_C–33x\%W_{Mn}–17x\%W_{Cr}-17x\%W_{Ni}–21x\%W_{Mo}$

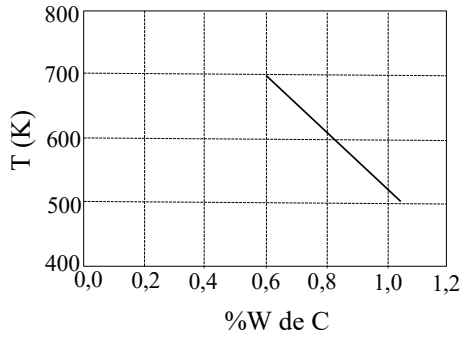


Fig.11.85- Curva T_0 do aço 300M.

11.18) Como diferem as microestruturas de aços hipoeutetoides e hipereutetoides à temperatura ambiente, se eles são resfriados lentamente e resfriados rapidamente do estado de completa austenitização?

11.19) Uma peça de aço tendo 0,2%C é temperado após ser mantido a uma temperatura imediatamente acima de A_1. Qual é a microestrutura que se formará? Qual é a composição química e a quantidade das fases e/ou microconstituintes presentes na microestrutura?

11.20) Usando o diagrama TTT para o aço eutetoide (Fig.11.86), especifique a natureza da microestrutura final, em termos dos microconstituintes presentes, de pequenas amostras que foram submetidas aos tratamentos térmicos listados abaixo. As amostras foram austenitizadas a 760ºC por um tempo suficientemente longo para formar uma estrutura homogênea de austenita.

a) Resfriamento rápido para 400ºC, manutenção nessa temperatura por 1000s, em seguida têmpera até 25ºC.

b) Resfriamento rápido para 625ºC, manutenção nessa temperatura por 10s, em seguida têmpera até 25ºC.

c) Resfriamento rápido para 600ºC, manutenção nessa temperatura por 4s, resfriada rapidamente para 450ºC, mantida por 10s, em seguida têmpera até 25ºC.

d) Resfriamento rápido para 650ºC, manutenção nessa temperatura por 1000s, em seguida têmpera até 25ºC.

e) Resfriamento rápido para 575ºC, manutenção nessa temperatura por 20s, resfriada rapidamente para 350ºC, mantida por 100s, em seguida têmpera até 25ºC.

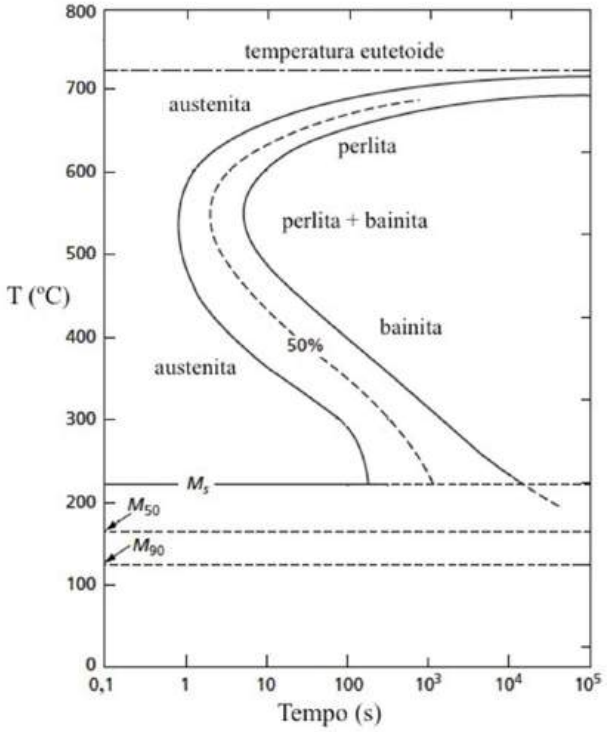


Fig.11.86- Diagrama TTT de um aço eutetoide. Adaptada da Ref. 11.29.

11.21) Usando o diagrama TTT para o aço com 0,45% em peso de C (Fig.11.87), especifique a natureza da microestrutura final (microconstituintes presentes) de pequenas amostras que foram submetidas aos tratamentos térmicos listados abaixo. As amostras foram austenitizadas a 840ºC por um tempo suficientemente longo para formar uma estrutura homogênea de austenita.

a) Resfriamento rápido para 250ºC, manutenção nessa temperatura por 1000s, em seguida têmpera até 25ºC.

b) Resfriamento rápido para 700ºC, manutenção nessa temperatura por 30s, em seguida têmpera até 25ºC.

c) Resfriamento rápido para 400ºC, manutenção nessa temperatura por 500s, em seguida têmpera até 25ºC.

d) Resfriamento rápido para 700ºC, manutenção nessa temperatura por 10^5s, em seguida têmpera até 25ºC.

e) Resfriamento rápido para 450ºC, manutenção nessa temperatura por 10s, em seguida têmpera até 25ºC.

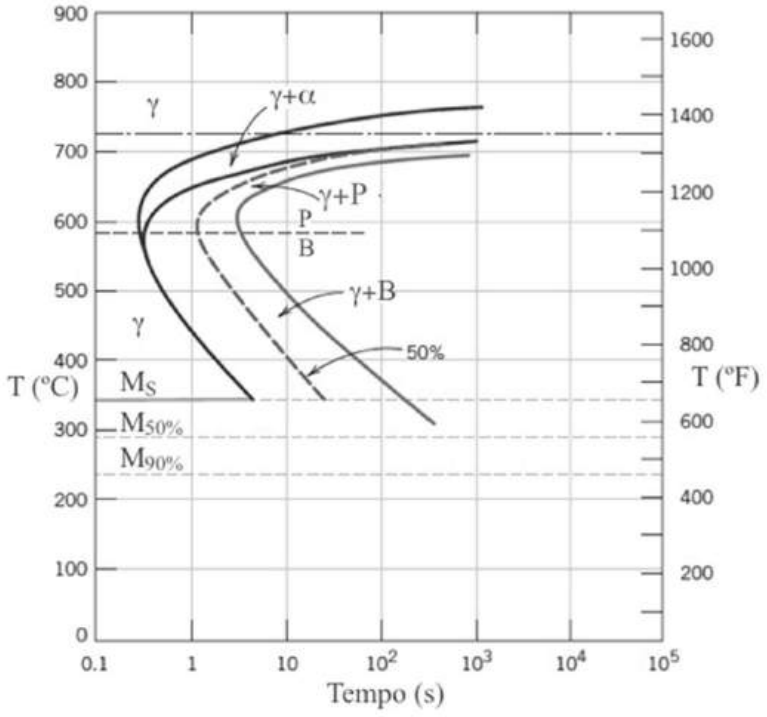


Fig.11.87- Diagrama TTT de um aço hipoeutetoide com 0,45% em peso de C. Adaptada da Ref. 11.10.

11.22) Um aço com 0,30% em peso de C tem uma microestrutura composta de 60% de martensita e 40% de ferrita. Estime a concentração de carbono na martensita e a temperatura de austenitização que foi usada. Sugestão: faça o gráfico da temperatura de austenitização

(entre 727 e 800ºC) em função da fração de austenita.

11.23) Seja o diagrama TTT do aço com Fe-0,4C-0,68Mn-0,93Cr (% em peso) (Fig.11.88). Suponha que as amostras tenham sido austenitizadas a 800ºC por 60min.

a) Qual é a microestrutura que resulta de um resfriamento até a 25ºC em 1s?

b) Qual é a microestrutura que resulta de um resfriamento rápido até a temperatura de 600ºC, seguido de manutenção nessa temperatura por 1000s e, em seguida, de resfriamento ao ar até 25ºC?

c) Qual é a microestrutura que resulta de um resfriamento rápido até a temperatura 450ºC, seguido de manutenção nessa temperatura por 1min e, em seguida, de resfriamento rápido até 25ºC?

d) Esquematize um tratamento térmico para produzir uma microestrutura com dureza Rockwell C igual a 60.

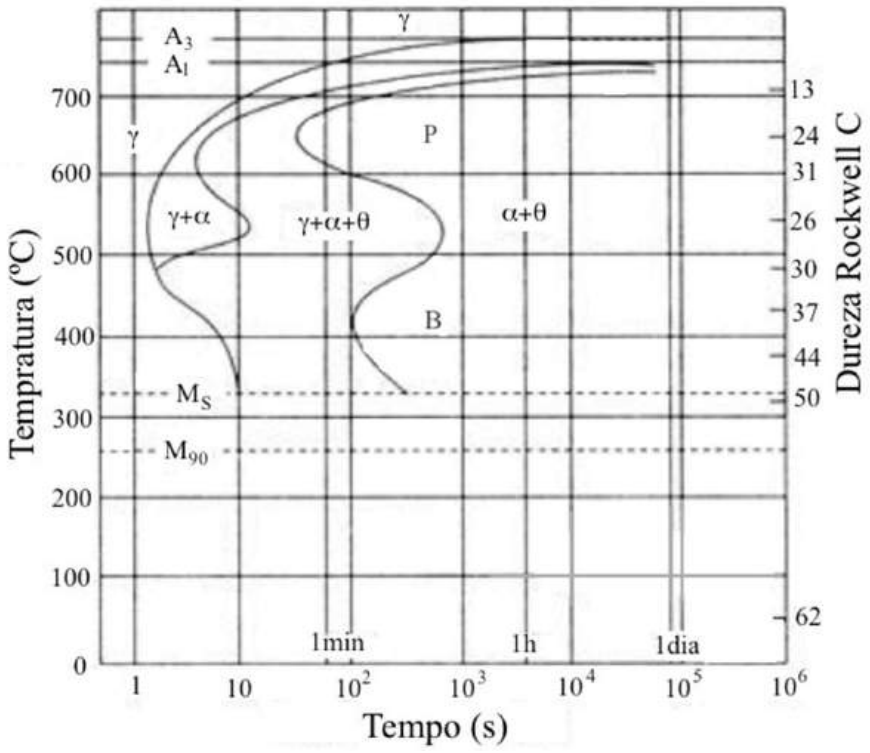


Fig.11.88- Diagrama TTT de um aço hipoeutetoide: Fe-0,4C-0,68Mn-0,93Cr (% em peso). Adaptada da Ref. 11.10.

11.24) Na Fig.11.89 é mostrada o diagrama TRC para um aço com 1,13% em peso de C. Esquematize as curvas de resfriamento contínuo para produzir as seguintes microestruturas: a) perlita fina e cementita proeutetoide; b) martensita; c) martensita e cementita proeutetoide; d) perlita grosseira e cementita proeutetoide; e) martensita, perlita fina e cementita

proeutetoide.

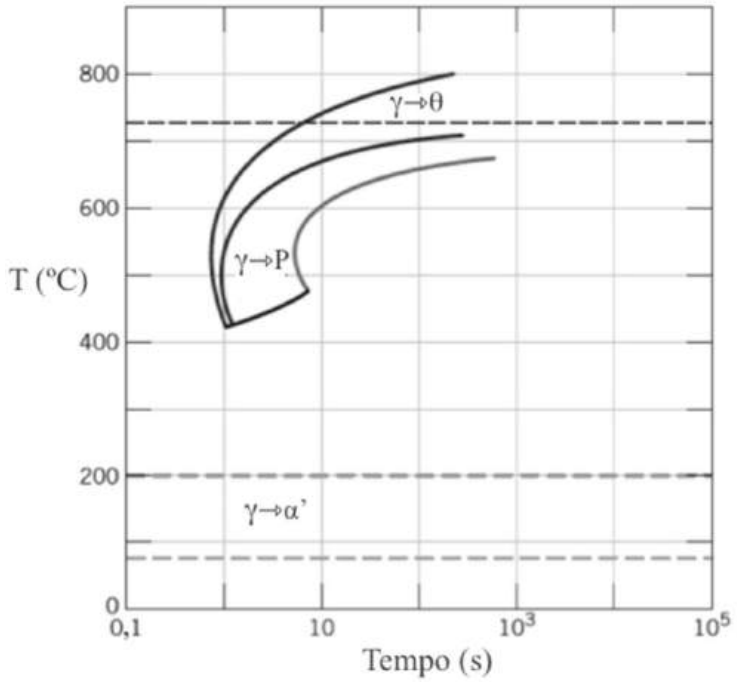


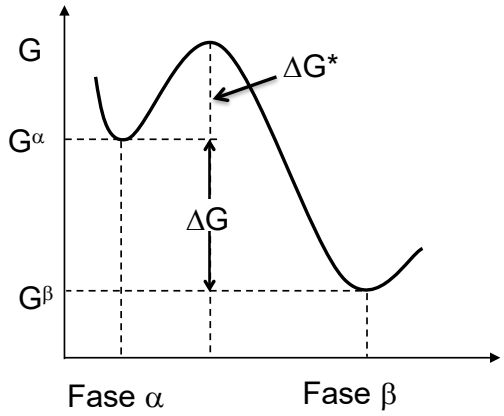
Fig.11.89- Diagrama TRC de um aço com 1,13% em peso de C. Adaptada da Ref. 11.64.

11.25) O diâmetro de uma barra cilíndrica de aço com 1,0%C temperada em água aumentou, quando submetida ao tratamento térmico de revenimento. Que fenômeno seria responsável por este efeito ou resultado experimental?

Soluções dos Exercícios

Capítulo 2. Termodinâmica & Cinética

2.1) Se o sistema está em um estado de equilíbrio metaestável, ele tende a evoluir para o estado de equilíbrio estável por meio de flutuações térmicas. Existe uma barreira de potencial (ΔG^*) que os átomos devem vencer para que a transformação ocorra; ΔG^* é a energia que os átomos ou moléculas devem atingir para que o sistema passe de um estado de equilíbrio metaestável para o estado de equilíbrio estável. Assim, deve-se fornecer energia ao sistema para que os átomos ou moléculas possam superar a barreira de potencial.



Fase α: metaestável; Fase β: estável $G^{\alpha}>G^{\beta}$

2.2)

$$\Delta G = -0,005eV = -8,0x10^{-22}J \quad \Rightarrow \quad \Delta G_M = \Delta G x N_o = -481,76J/mol$$

$$\Delta H_F = -12700J/mol$$

$$\Delta G_M = \Delta H_F \frac{T_F - T}{T_F} \quad \Rightarrow \quad -481,76 = -12700\frac{1336 - T}{1336}$$

$$T = 1283,22K = 1012,32^oC$$

2.3) T_F=650ºC ΔH_{kg}=370kJ/kg M=24,3g/mol

a) 1mol de Mg

$$\Delta S_M = \frac{\Delta H_M}{T_F} = \frac{\Delta H_{kg} M}{T_F} = -\frac{370000 \times 24,3 \times 10^{-3}}{923} = -9,74J/Kmol$$

b) $H = U + PV \quad \Rightarrow \quad \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \approx \Delta U$

$$\Delta U = -370000 \times 24,3 \times 10^{-3} = -8991J/mol$$

2.4) Em um sistema aberto (solução binária: componentes A e B) constituído de uma única fase, que permite a transferência de matéria, define-se o potencial químico do componente A, μ_A:

$$\mu_A = \left(\frac{\partial U'}{\partial n_A}\right)_{V',S',n_B} = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_A}\right)_{P,T,n_B}$$

μ_A mede a variação da energia interna do sistema (U') quando 1mol do componente A é adicionado ao sistema, mantidos constantes o volume, a entropia e o número de mols do componente B; ou μ_A mede a variação da energia livre de Gibbs do sistema (G') quando 1mol do componente A é adicionado ao sistema, mantidos constantes a pressão, a temperatura e o número de mols do componente B.

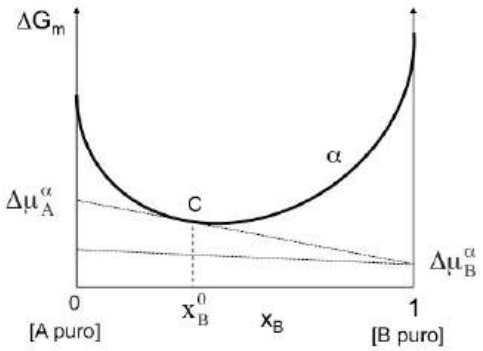
Considere duas fases α e β em um sistema binário A-B, à mesma temperatura e pressão. As condições de equilíbrio estável estabelecem que não há gradiente de potencial químico dos componentes A e B nas duas fases:

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad \text{e} \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta \quad \text{ou} \quad \mu_A^\alpha - G_A^0 = \mu_A^\beta - G_A^0 \quad \text{e} \quad \mu_B^\alpha - G_B^0 = \mu_B^\beta - G_B^0$$

$$\Delta\mu_A^\alpha = \Delta\mu_A^\beta \quad \text{e} \quad \Delta\mu_B^\alpha = \Delta\mu_B^\beta \quad \text{ou} \quad \Delta\mu_A^\alpha - \Delta\mu_B^\alpha = \Delta\mu_A^\beta - \Delta\mu_B^\beta$$

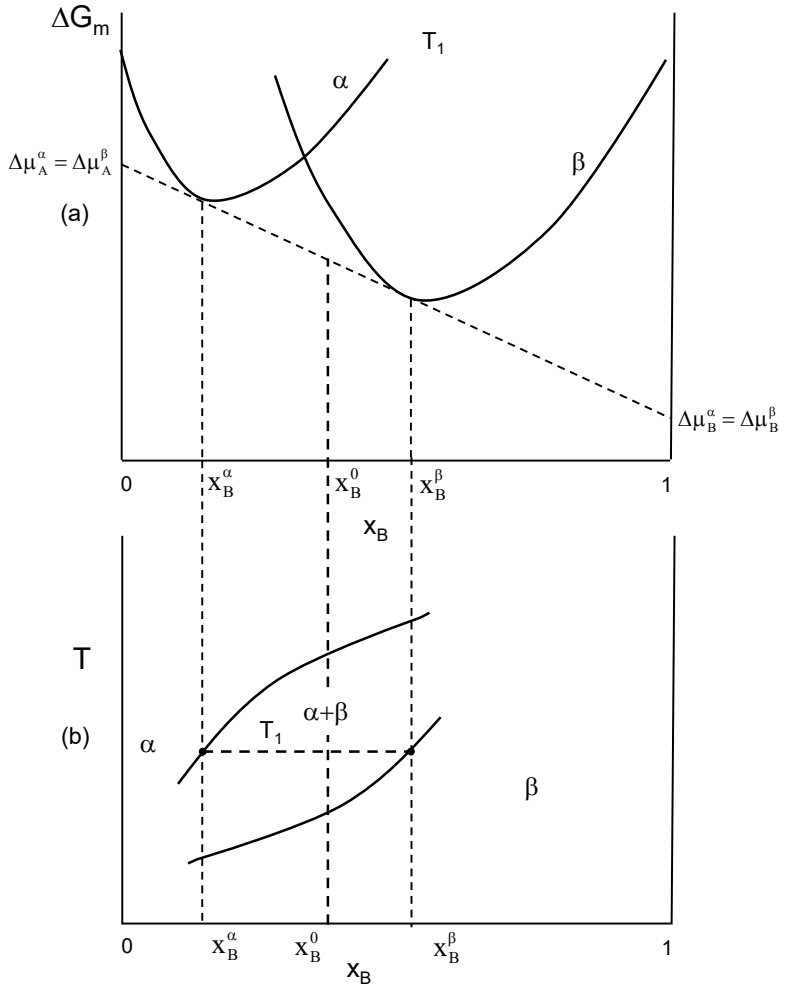
Para a fase α:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m^\alpha}{\partial x_B}\right)_{x_B^0} = \Delta\mu_A^\alpha - \Delta\mu_B^\alpha$$



Se duas fases α e β estão em equilíbrio, as tangentes às curvas de energia livre de Gibbs de mistura das fases têm a mesma inclinação:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m^\alpha}{\partial x_B}\right)_{x_B^\alpha} = \left(\frac{\partial \Delta G_m^\beta}{\partial x_B}\right)_{x_B^\beta}$$



2.5)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \quad \Rightarrow \quad -\frac{\Delta H}{T} = -\frac{\Delta G}{T} + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P$$

$$\left[\frac{\partial\left(\Delta G / T\right)}{\partial T}\right]_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P - \frac{\Delta G}{T^2} = \frac{1}{T}\left[-\frac{\Delta G}{T} + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)\right] = \frac{1}{T}\left(-\frac{\Delta H}{T}\right)$$

$$\left[\frac{\partial\left(\Delta G / T\right)}{\partial T}\right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

2.6)

$$G_M^0 = 96 J/mol \quad G_R^0 = 0 \quad \Delta H_M^0 = 330 J/mol \quad T = 500 K$$

$$\left[d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)\right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2} dT \quad \Rightarrow \quad \int_{T_1}^{T_2} d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\Delta H_M^0 \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\frac{\Delta G(T_2)}{T_2}-\frac{\Delta G(T_1)}{T_1}=\Delta H_M^0\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta G(500)}{500}-\frac{\Delta G(298,15)}{298,15}=330\left(\frac{1}{500}-\frac{1}{298,15}\right)$$

$$\Delta G(298,15)=G_M^0-G_R^0=96J/mol$$

$$\Delta G(500)=500\left(0,32-0,45\right)=-62,4J/mol$$

2.7)

$$G_M^0=96J/mol \quad G_R^0=0 \quad S_M^0=32,6J/Kmol \quad S_R^0=31,8J/Kmol$$

$$P=1atm \quad dG=-SdT$$

a) Se a temperatura aumenta, a energia livre de Gibbs diminui, pois a entropia é positiva. Desde que $S_M^0>S_R^0$, a energia livre de Gibbs do enxofre monoclínico diminuirá mais rapidamente do que a energia livre de Gibbs do enxofre romboédrico. Eventualmente, um adequado aumento de temperatura fará o enxofre monoclínico mais estável do que o enxofre romboédrico, em que $G_M<G_R$.

b) Supondo que S^0 seja independente da temperatura:

$$\Delta G=-S^0\Delta T$$

Na temperatura de transição, $T_t: G_M=G_R$

$$\Delta G=G-G^0=-S^0\Delta T$$

$$G_R-G_R^0=-S_R^0\left(T_t-298,15\right) \quad \text{e} \quad G_M-G_M^0=-S_M^0\left(T_t-298,15\right)$$

$$G_M=G_R \quad \Rightarrow \quad 0-31,8\left(T_t-298,15\right)=96-32,6\left(T_t-298,15\right)$$

$$T_t=418,15K=145^oC$$

2.8) As fases alotrópicas estáveis a baixas temperaturas têm baixas entalpias, porque o termo (-TS) na expressão de G torna-se negligenciável. As fases alotrópicas estáveis a altas temperaturas têm altas entalpias para compensar as altas entropias.

2.9)

$$\Delta G_F^A=\Delta H_F^A-T_E\Delta S_F^A=T_F^A\Delta S_F^A-T_E\Delta S_F^A=\Delta S_F^A\left(T_F^A-T_E\right)$$

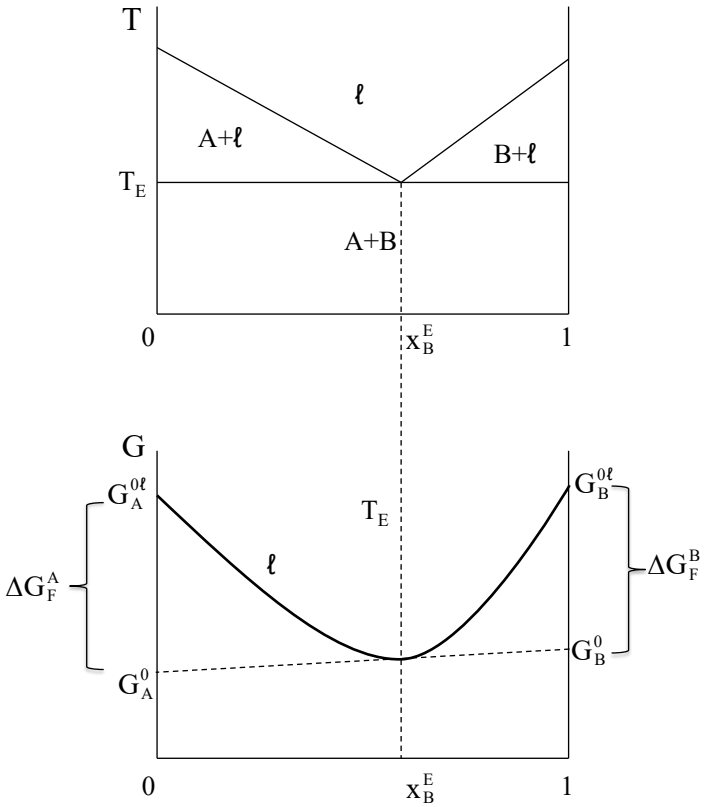
$$\Delta G_F^B=\Delta H_F^B-T_E\Delta S_F^B=T_F^B\Delta S_F^B-T_E\Delta S_F^B=\Delta S_F^B\left(T_F^B-T_E\right)$$

$$\mu_A^\ell=G_A^{0\ell}+RT_E\ln x_A^E=\mu_A^\alpha=G_A^0$$

$$\mu_B^\ell=G_B^{0\ell}+RT_E\ln x_B^E=\mu_B^\alpha=G_B^0$$

$$\Delta G_F^A=G_A^{0\ell}-G_A^0\Rightarrow\Delta S_F^A\left(T_F^A-T_E\right)=-RT_E\ln x_A^E$$

$$\Delta G_F^B=G_B^{0\ell}-G_B^0\Rightarrow\Delta S_F^B\left(T_F^B-T_E\right)=-RT_E\ln x_B^E$$

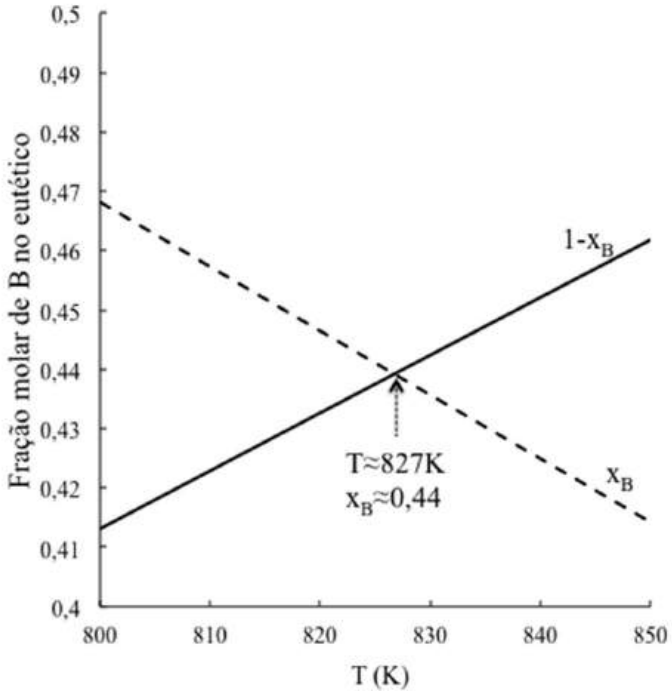


$$8,4\left(1500-T_E\right)=-8,314T_E\ln\left(1-x_B^E\right)$$

$$8,4\left(1300-T_E\right)=-8,314T_E\ln\left(x_B^E\right)$$

$$1-x_B^E=\exp\left[-\frac{1,01(1500-T_E)}{T_E}\right] \quad \text{e} \quad x_B^E=\exp\left[-\frac{1,01(1300-T_E)}{T_E}\right]$$

$$T_E\approx 827K \quad \text{e} \quad x_B^E\approx 0,44$$



2.10) T_1=373,15K k_1=8,74x10^{-15}Lmol^{-1}s^{-1} T_2=473,15 k_2=9,53x10^{-10}Lmol^{-1}s^{-1}.

$$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

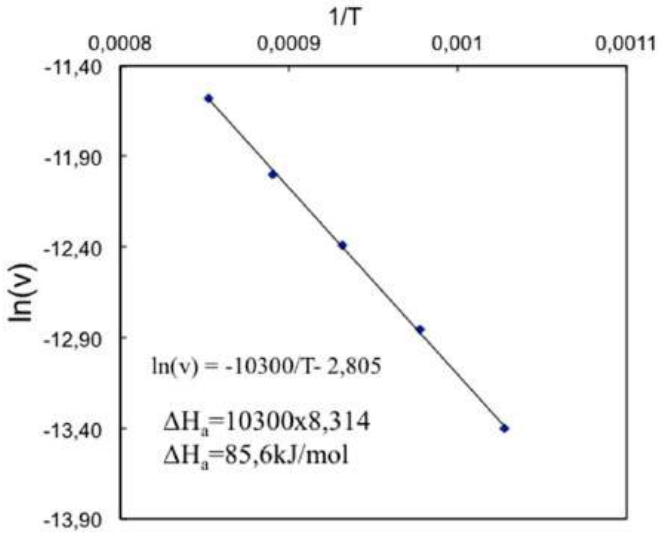
$$8,74\times10^{-15} = A\exp\left(-\frac{E_a}{8,314\times373,15}\right) \quad e \quad 9,53\times10^{-10} = A\exp\left(-\frac{E_a}{8,314\times473,15}\right)$$

$$9,17\times10^{-6} = \exp\left(-\frac{E_a}{3102,37}+\frac{E_a}{3933,77}\right) \Rightarrow E_a \approx 170kJ/mol \quad e \quad A = 5,6x10^{9}\,Lmol^{-1}s^{-1}$$

2.11)

T (ºC)	700	750	800	850	900
Taxa	1,51x10^{-6}	2,605x10^{-6}	4,17x10^{-6}	6,13x10^{-6}	9,36x10^{-6}

$v = A\exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right)$. Por regressão linear:



2.12) r=v_2/v_1

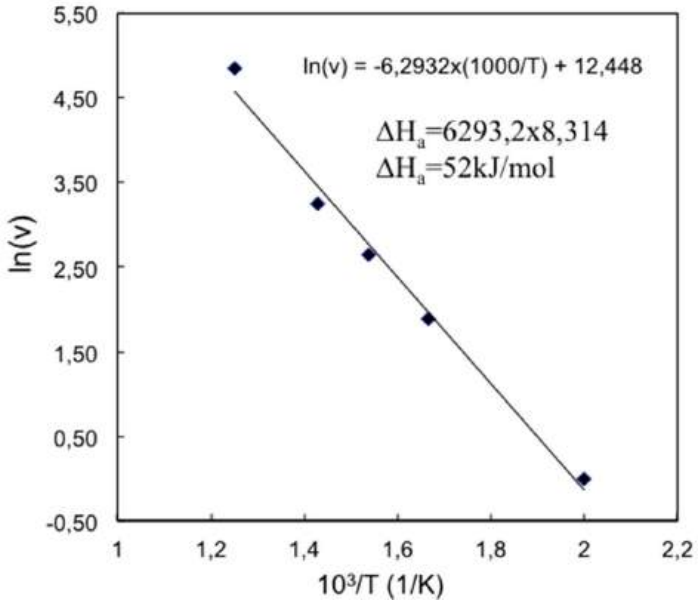
$$v_1 = A\exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT_1}\right) \quad e \quad v_2 = A\exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT_2}\right)$$

$$r = \exp\left[-\frac{\Delta H_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)\right] \Rightarrow \ln r = -\frac{\Delta H_a}{R}\left(\frac{T_1-T_2}{T_2T_1}\right)$$

$$\Delta H_a = \frac{R\ln r}{T_2-T_1}T_1T_2$$

2.13)

$v = A\exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad \Rightarrow \quad \ln v = \ln A - \frac{\Delta H_a}{10^3 R}\frac{10^3}{T}$. Por regressão linear:



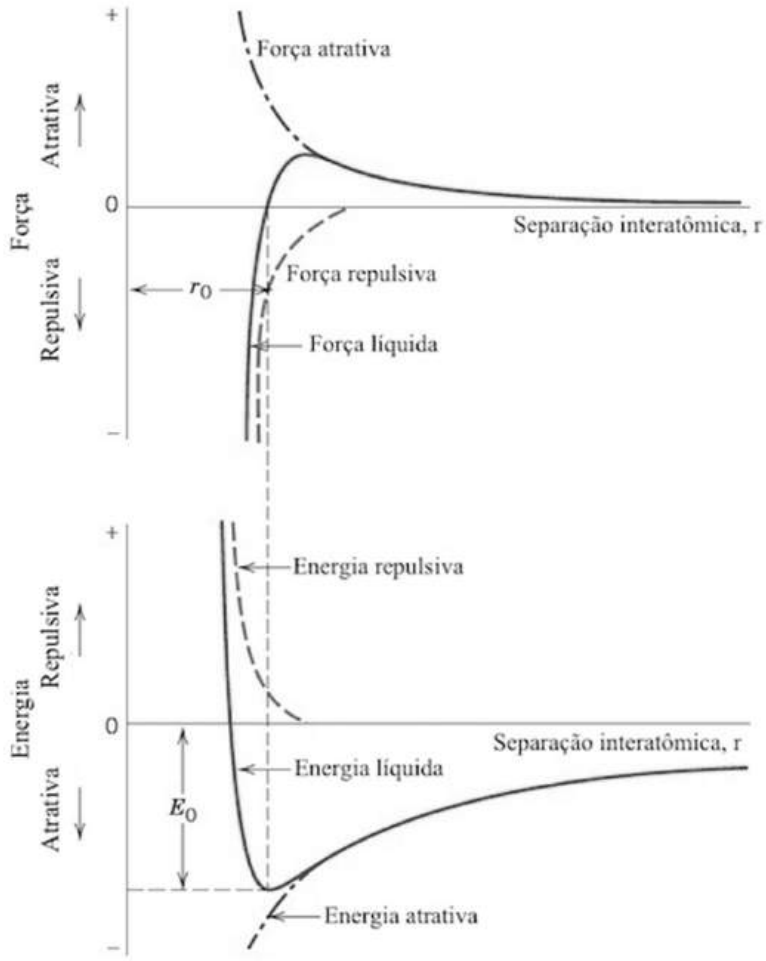
Capítulo 3. Estruturas e Interfaces dos materiais

3.1) Os princípios da ligação atômica são mais bem ilustrados considerando dois átomos isolados que interagem quando são aproximados de uma separação infinita. A grandes distâncias, as interações são negligenciáveis, pois os átomos estão muito afastados para ter interferência de um sobre o outro. A pequenas distâncias, cada átomo exerce forças sobre o outro, que podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância interatômica, r, entre os átomos. À medida que r diminui a força entre os átomos é atrativa, ou seja, a energia potencial é atrativa (E<0). A força atrativa depende do tipo de ligação que existe entre os átomos. A força repulsiva surge de interações entre as nuvens de elétrons carregadas negativamente dos dois átomos a distâncias r pequenas; tem-se uma energia potencial repulsiva (E>0).

Quando as forças atrativas e repulsivas são iguais em magnitude tem-se um estado de equilíbrio, onde os centros dos dois átomos estão separados de uma distância r_0. Como a força líquida é zero, a energia potencial líquida é mínima em r_0:

$$F = -\frac{\partial E}{\partial r} \qquad Se: \quad F = 0 \Rightarrow \frac{\partial E}{\partial r} = 0$$

Portanto, a energia de ligação dos dois átomos, E_0, corresponde a ponto de mínimo; ela representa a energia requerida para separar os dois átomos para uma separação infinita.



3.2) Cada átomo de carbono forma 4 ligações discretas. Como dois átomos são requeridos para formar uma ligação, o número de ligações por átomo é igual a 2. Quando 1mol de diamante é convertido em átomos de carbono no estado gasoso, 2mol de ligações C-C são quebradas. A entalpia de atomização do diamante será aproximadamente o dobro da energia de ligação.

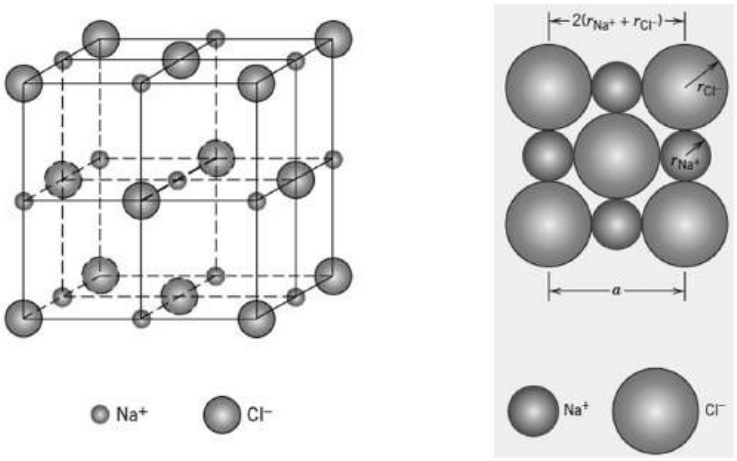
$\Delta H_{atom}=2xE_{lig}=694kJ/mol$, que é um valor bem próximo ao valor de 713kJ/mol.

3.3) $M_{Na} = 22,99g/mol$; $M_{Cl} = 35,45g/mol$;

$r_{Na^+} = 0,102nm;\ r_{Cl^{-1}} = 0,181nm$

A estrutura cristalina do NaCl são dois retículos CFC interpenetrantes, um composto de cátions e o outro de ânions. A densidade pode ser calculada usando a equação:

$$\rho = \frac{n'\left(\sum M_C + \sum M_A\right)}{V_{cl} N_o}$$



n'=4 – número de unidades de NaCl por célula unitária, pois Na^+ e Cl^- formam retículos CFC.

$$\sum M_C = M_{Na} = 22{,}99 g/mol \quad e \quad \sum M_A = M_{Cl} = 35{,}45 g/mol$$

$$V_{cl} = a^3 = \left[2\left(r_{Na^+} + r_{Cl^{-1}}\right)\right]^3 = 0{,}181(nm)^3 = 0{,}181\times10^{-27} m^3 = 0{,}181\times10^{-21} cm^3$$

$$\rho = \frac{4\left(22{,}99+35{,}45\right)}{0{,}181\times10^{-21}6{,}022\times10^{23}} = 2{,}145 g/cm^3$$

Comparável ao valor experimental de 2,16g/cm^3.

3.4)

$$\rho = \frac{m_{cl}}{V_{cl}} \qquad m_{cl} - \text{massa da célula} \quad V_{cl} - \text{volume da célula}$$

$$N - \text{número de átomos na célula} \quad m_{at} = \text{massa do átomo} = \frac{\text{massa atômica}}{\text{nº de Avogadro}} = \frac{M}{N_o}$$

$$m_{cl}(CFC) = N(CFC).m_{at} = 4\times\frac{55{,}9x10^{-3}}{6{,}022x10^{23}} = 3{,}713\times10^{-25} kg$$

$$m_{cl}(CCC) = N(CCC).m_{at} = 2\times\frac{55{,}9x10^{-3}}{6{,}022x10^{23}} = 1{,}857\times10^{-25} kg$$

$$V_{cl}(CFC) = \left(a_{CFC}\right)^3 = \left(\frac{4}{\sqrt{2}} r_{CFC}\right)^3 = 4{,}851\times10^{-29} m^3$$

$$V_{cl}(CCC) = \left(a_{CCC}\right)^3 = \left(\frac{4}{\sqrt{3}} r_{CCC}\right)^3 = 2{,}454\times10^{-29} m^3$$

$$\rho_{CFC} = \frac{3{,}713\times10^{-25}}{4{,}851\times10^{-29}} = 7{,}654\times10^3 kg/m^3 \qquad \rho_{CCC} = \frac{1{,}857\times10^{-25}}{2{,}4541\times10^{-29}} = 7{,}567\times10^3 kg/m^3$$

$$\Delta\rho = \frac{\rho_{CCC}-\rho_{CFC}}{\rho_{CFC}}\times100 = -1{,}14\%$$

Na transformação do Fe(CFC) para Fe(CCC) a densidade reduz de 1,14%.

O volume ocupado pelo átomo de Fe:

$$V_{Fe} = \frac{\text{volume da célula}}{\text{número de átomos na célula}} = \frac{V_{cl}}{N}$$

$$V_{Fe}(CFC) = \frac{4{,}851\times10^{-29}\,m^3}{4} = 1{,}213\times10^{-29}\,m^3 \quad V_{Fe}(CCC) = \frac{2{,}454\times10^{-29}\,m^3}{2} = 1{,}227\times10^{-29}\,m^3$$

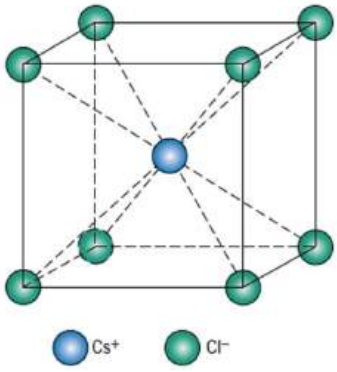
$$\Delta V_{Fe} = \frac{V_{Fe}(CCC) - V_{Fe}(CFC)}{V_{Fe}(CFC)}\times100 = 1{,}15\%$$

Na transformação do Fe(CFC) para Fe(CCC) o volume ocupado por um átomo de Fe aumenta de 1,15%.

3.5) $r_{Cs^+} = 0{,}165nm\,;\; r_{Cl^{-1}} = 0{,}181nm$

M(Cl)= 35,45g/mol e M(Cs)=132,91g/mol.

CsCl – estrutura cúbica simples: célula contém 1 íon Cs e 1 íon Cl.



$$\rho = \frac{n'\left(\sum M_C + \sum M_A\right)}{V_{cl}N_o} \quad \Rightarrow \quad n' = 1$$

$$\sum M_C = M_{Cs} = 132{,}91g/mol \quad e \quad \sum M_A = M_{Cl} = 35{,}45g/mol$$

$$V_{cl} = a^3 \quad \Rightarrow \quad a\sqrt{3} = \left[2\left(r_{Cs^+} + r_{Cl^{-1}}\right)\right] = 6{,}92\times10^{-10}\,m = 6{,}92\times10^{-8}\,cm$$

$$a = 3{,}995\times10^{-8}\,cm \quad \Rightarrow \quad V_{cl} = 6{,}39\times10^{-23}\,cm^3$$

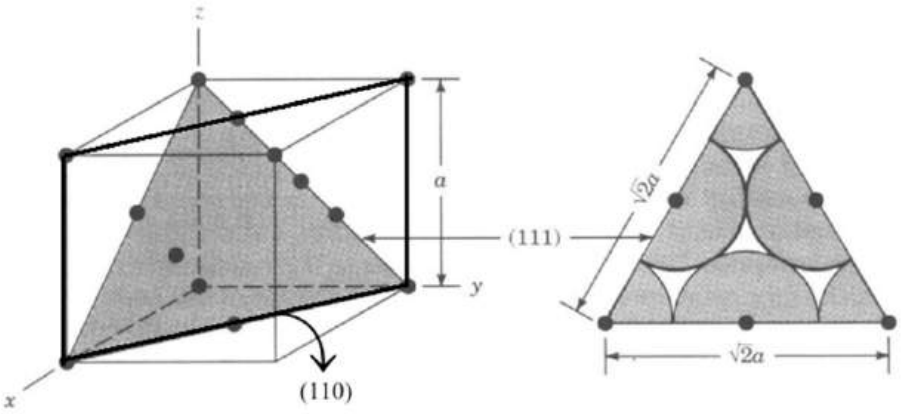
$$\rho = \frac{\left(132{,}91+35{,}45\right)}{6{,}39\times10^{-23}\times6{,}022\times10^{23}} = 4{,}38g/cm^3$$

3.6) <u>CFC</u>

$$\rho_P(111) = \frac{A_{at}}{A_{111}} \qquad a\sqrt{2} = 4r$$

$$A_{111} = \frac{a\sqrt{2}}{2}a\sqrt{2}\frac{\sqrt{3}}{2} = a^2\frac{\sqrt{3}}{2} \qquad A_{at} = \left(3\times\frac{1}{6}+3\times\frac{1}{2}\right)\pi r^2 = 2\pi r^2 = \frac{\pi}{4}a^2$$

$$\rho_P(111) = 0{,}906$$



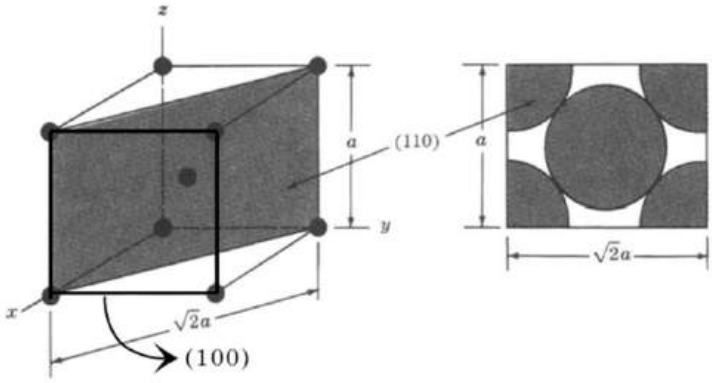
$$\rho_P(110) = \frac{A_{at}}{A_{110}} \qquad a\sqrt{2} = 4r$$

$$A_{110} = a^2\sqrt{2} \qquad A_{at} = \left(4 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2}\right)\pi r^2 = 2\pi r^2 = \frac{\pi}{4}a^2$$

$$\rho_P(110) = 0{,}56$$

O plano (111) é mais denso que (110) da estrutura CFC.

CCC



$$\rho_P(110) = \frac{A_{at}}{A_{110}} \qquad a\sqrt{3} = 4r$$

$$A_{110} = a^2\sqrt{2} \qquad A_{at} = \left(4 \times \frac{1}{4} + 1\right)\pi r^2 = 2\pi r^2 = \frac{3\pi}{8}a^2$$

$$\rho_P(110) = 0{,}83$$

$$\rho_P(100) = \frac{A_{at}}{A_{100}} \qquad a\sqrt{3} = 4r$$

$$A_{100} = a^2 \qquad A_{at} = \pi r^2 = \frac{3\pi}{16}a^2$$

$$\rho_P(100) = 0{,}59$$

O plano (110) é mais denso que (100) da estrutura CCC.

3.7)

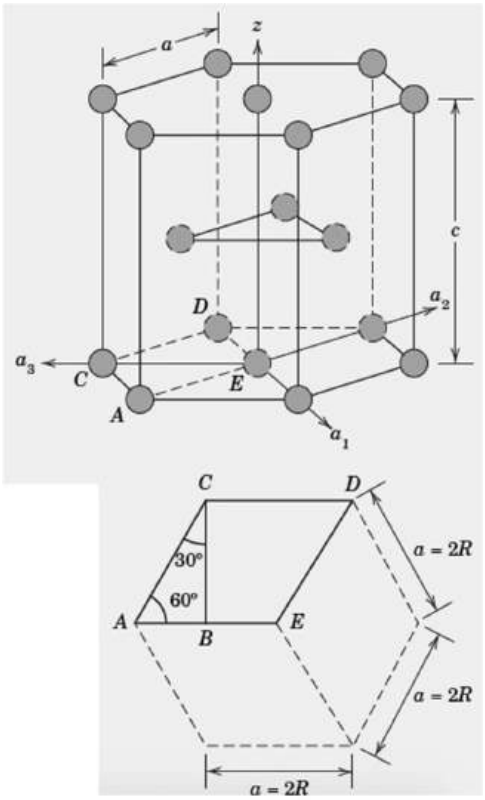
$$FEA_{CFC} = \frac{V_{at}}{V_{cel}} = \frac{4 \times \frac{4\pi r^3}{3}}{a^3} = \frac{16\pi r^3}{3\left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$$

$$FEA_{HC} = \frac{V_{at}}{V_{cel}} = \frac{6 \times \frac{4\pi r^3}{3}}{A_{base} h} \qquad a = 2r \quad V_{at} = 8\pi r^3 = \pi a^3$$

$$\text{Base: hexágono} \quad \Rightarrow \quad A_{base} = 6A_{\Delta} = \frac{3a^2}{2}\sqrt{3}$$

$$c = 1,63a \text{ e } h = c \quad \Rightarrow \quad V_{cel} = 4,243a^3$$

$$FEA_{HC} = 0,74$$



As estruturas CFC e HC são mais compactas do que a CCC: FEA(CCC)=0,68.

3.8) Quanto maior a temperatura maior será a fração molar de lacunas no metal:

$$x_V = A\exp\left[-\Delta H_V / (RT)\right]$$

$$x_V(300K) = A\exp\left[-\Delta H_V / (300R)\right] \qquad x_V(1000K) = A\exp\left[-\Delta H_V / (1000R)\right]$$

$$\frac{x_V(1000K)}{x_V(300K)} = \exp\left[-\frac{\Delta H_V}{R}\left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{300}\right)\right] \approx 10^{10}$$

3.9) $\Delta H_i/\Delta H_V=7$ $\Delta H_V=113kJ/mol$

$$T = 700K \quad \Delta S_V = \Delta S_i = 0$$

$$x_V = \exp\left(-\frac{\Delta H_V}{700R}\right) = 3{,}69\times10^{-9} \qquad x_i = \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{700R}\right) = \exp\left(-\frac{7\Delta H_V}{700R}\right) = 9{,}39\times10^{-60}$$

$$\frac{x_V}{x_i} \approx 10^{50}$$

3.10) Lacuna de oxigênio com dupla carga: $V_{\ddot{O}}$ Elétrons: e'

Átomos de Si ocupam sítios no cristal de SiO_2. O número de sítios catiônicos e aniônicos no cristal se conserva (1:2); para cada átomo de Si introduzido é necessário criar 2 sítios aniônicos (2 lacunas de oxigênio) com carga +4e. A neutralidade elétrica ocorre com a formação de 4e':

$$Si(g) \xrightarrow{SiO_2} Si_{Si} + 2V_{\ddot{O}} + 4e'$$

3.11) M_uX_v valência de M=z valência de X=-u.z/v

M é adicionado a um sítio normal do retículo do cátion; a lacuna a ser criada tem carga u.z/v

$$a\,M(g) \xrightarrow{M_uX_v} b\,M_M + cV_X^{(u/v)z} + d\,e'$$

Conservação de M: a=b

Conservação da razão de sítios catiônicos/aniônicos (M:X): u/v=b/c

Conservação da carga elétrica: b.0+c.uz/v-d=0

$$a=b; \qquad c=v.a/u \qquad d=a.z$$

$$M(g) \xrightarrow{M_uX_v} M_M + \frac{v}{u}V_X^{(u/v)z} + z\,e'$$

3.12)

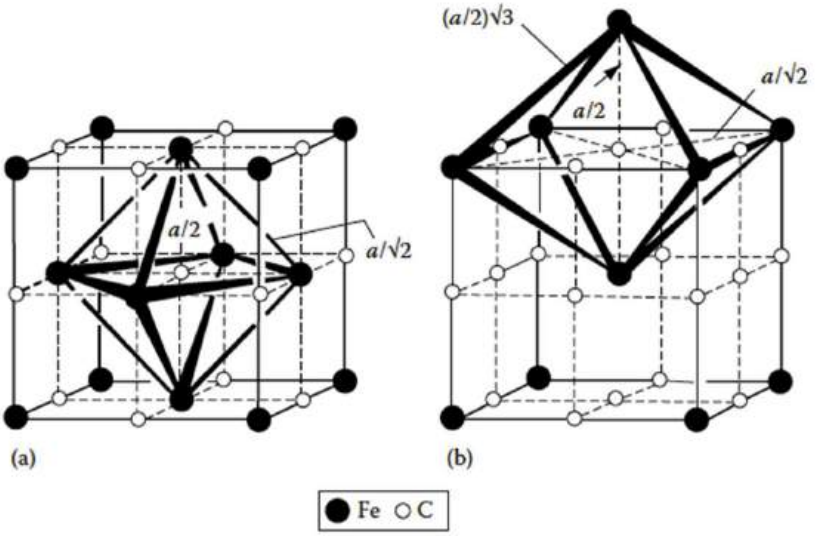
Sítio octaédrico – CFC

$$2(R+r)=a \quad e \quad 4R=a\sqrt{2} \quad \Rightarrow \quad 2(R+r)=\frac{4R}{\sqrt{2}} \quad \Rightarrow \quad r=0{,}41R$$

Sítio octaédrico – CCC

$$2(R+r)=a \quad e \quad 4R=a\sqrt{3} \quad \Rightarrow \quad 2(R+r)=\frac{4R}{\sqrt{3}} \quad \Rightarrow \quad r=0{,}15R$$

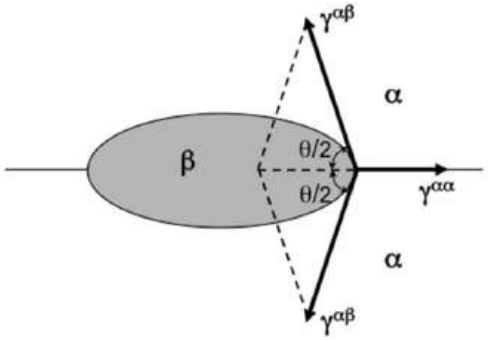
A estrutura CFC pode solubilizar mais átomos de soluto intersticial.



a) CFC; b) CCC.

3.13)

$\gamma^{cg} = \gamma^{\alpha\alpha} = 780 mJ/m^2$ $\quad \theta = 80^o$



$$\gamma^{\alpha\alpha} = 2\gamma^{\alpha\beta}\cos\left(\theta/2\right) \quad \Rightarrow \quad 780 = 2\gamma^{\alpha\beta}\cos\left(40^o\right)$$

$$\gamma^{\alpha\beta} \approx 509 mJ/m^2$$

Inclusão incoerente.

3.14) O plano (111) tem uma maior densidade atômica planar, mas no plano (111) o número de ligações quebradas por unidade de área (tipicamente 3) é menor que nos planos menos densos (≥4 ligações quebradas), o que resulta em uma menor energia de superfície. A energia de superfície do plano (111) será menor que a energia de superfície do plano (100).

3.15) No contorno de grão, alguns átomos de um lado do contorno estão ligados a outros átomos do outro lado, ou seja, existirão poucas ligações não satisfeitas (rompidas) ao longo do

contorno de grão quando comparadas com a superfície sólido-vapor, pois acima da superfície do sólido não existem ligações. Logo, a energia de superfície do sólido-vapor será maior que a energia de superfície de contorno de grão.

3.16) Superfície {111} no cristal CFC têm 3 ligações rompidas e na superfície {100} 4 ligações são rompidas. A energia de ligação é dada por:

$$\varepsilon = \frac{\Delta H_S}{0{,}5 N_o z}$$

onde ΔH_S é a entalpia molar de sublimação, N_o é o número de Avogadro e z é o número de coordenação.

{111}

O cristal CFC tem 3 ligações rompidas no plano {111}. A energia requerida para formar a superfície {111} por átomo vale (CFC: z=12):

$$E = 3\varepsilon = \frac{\Delta H_S}{2N_o}$$

γ_{111} = energia requerida por átomo na superfície vezes o número de átomos na superfície divido pela área da superfície

$$\gamma_{111} = \frac{\Delta H_S}{2N_o}\frac{N}{A} = \frac{\Delta H_S}{2N_o}\frac{2}{a^2\frac{\sqrt{3}}{2}} = \frac{2\Delta H_S}{N_o a^2\sqrt{3}}$$

{100}

A energia requerida para formar a superfície {100} por átomo vale (z=12):

$$E = 4\varepsilon = \frac{2\Delta H_S}{3N_o}$$

γ_{100}= energia requerida por átomo na superfície vezes o número de átomos na superfície dividido pela área da superfície

$$\gamma_{100} = \frac{2\Delta H_S}{3N_o}\frac{N}{A} = \frac{2\Delta H_S}{3N_o}\frac{2}{a^2} = \frac{4\Delta H_S}{3N_o a^2}$$

$$\frac{\gamma_{111}}{\gamma_{100}} = \frac{2\Delta H_S}{N_o a^2\sqrt{3}}\frac{1}{\frac{4\Delta H_S}{3N_o a^2}} = 0{,}87 \quad \Rightarrow \quad \gamma_{111} < \gamma_{100}$$

Capítulo 4. Difusão em sólidos

4.1) Fatores que favorecem o processo difusional: - baixo empacotamento atômico; - baixo ponto de fusão; - ligações interatômicas fracas; - baixa densidade; - raio atômico pequeno da espécie que difunde; -presença de defeitos estruturais.

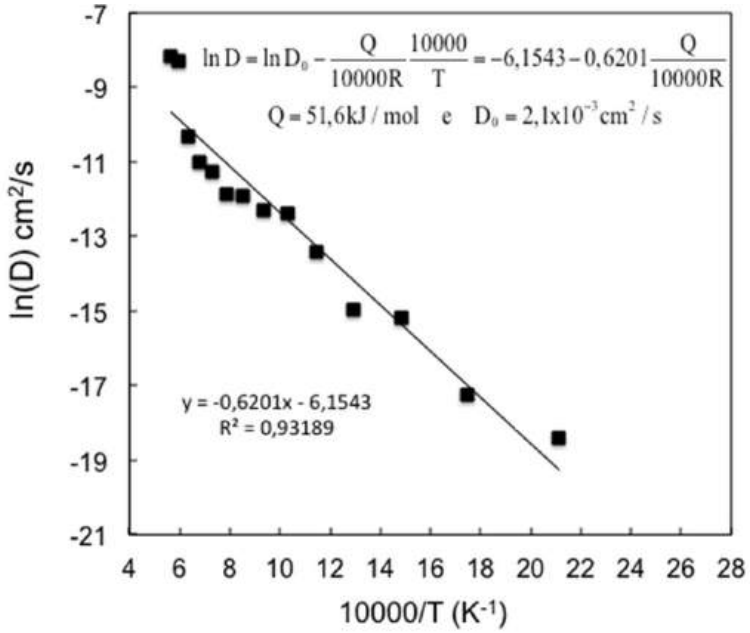
4.2) a) No mecanismo de difusão por lacunas um átomo da matriz ou substitucional se desloca de uma posição normal da rede cristalina para uma lacuna adjacente. A movimentação de átomos ocorre em um sentido e a movimentação das lacunas na mesma direção, mas em sentido oposto. No mecanismo de difusão intersticial os átomos em sítios intersticiais migram para posições intersticiais adjacentes não ocupadas.

b) A solubilidade dos átomos intersticiais é pequena, o que significa que muitos sítios intersticiais estão vazios. Além disso, o raio atômico do soluto intersticial é pequeno em relação ao raio dos átomos da matriz. Isso resulta na difusividade intersticial maior que a lacunar, isto é, a difusão intersticial é mais rápida que a difusão por lacunas.

$$Q_i < Q_V \rightarrow D_i > D_V$$

4.3)

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \Rightarrow \quad \ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{10^4 R}\frac{10^4}{T}$$



4.4) $c(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)\frac{1}{\sqrt{4\pi D}}\left(-\frac{1}{2t^{3/2}}\right) + \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\left(\frac{x^2}{4Dt^2}\right)\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)\left(\frac{x^2}{4Dt^2} - \frac{1}{2t}\right)$$

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)\left(-\frac{x}{2Dt}\right)$$

$$\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)\left(\frac{x^2}{4D^2t^2} - \frac{1}{2Dt}\right)$$

$$D\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)\left(\frac{x^2}{4Dt^2} - \frac{1}{2t}\right)$$

4.5) %W - % em peso

$J = 1{,}4\times10^{-8}\,kg/m^2s \quad \%W_C^{carb} = 0{,}012 \quad \%W_C^{desc} = 0{,}0075$

$\rho_{Fe} = 7{,}86\times10^3\,kg/m^3 \quad \rho_C = 2{,}25\times10^3\,kg/m^3$

Como o fluxo difusional é dado em kg/m^{2}s, a concentração deve ser transformada para kg/m^3.

A concentração de carbono vale a massa de carbono na chapa dividida pelo volume da chapa:

$$c_C = \frac{m_C}{V} = \frac{m_C}{V_C + V_{Fe}} = \frac{m_C}{\frac{m_C}{\rho_C} + \frac{m_{Fe}}{\rho_{Fe}}} = \frac{m_C/m_T}{\frac{m_C/m_T}{\rho_C} + \frac{m_{Fe}/m_T}{\rho_{Fe}}} = \frac{\%W_C}{\frac{\%W_C}{\rho_C} + \frac{(100-\%W_C)}{\rho_{Fe}}}$$

$$c_C^{carb} = \frac{\%W_C^{carb}}{\frac{\%W_C^{carb}}{\rho_C} + \frac{(100-\%W_C^{carb})}{\rho_{Fe}}} = \frac{0{,}012}{\frac{0{,}012}{2{,}25\times10^3} + \frac{99{,}988}{7{,}86\times10^3}} = 0{,}943\,kg/m^3$$

$$c_C^{desc} = \frac{\%W_C^{desc}}{\frac{\%W_C^{desc}}{\rho_C} + \frac{(100-\%W_C^{desc})}{\rho_{Fe}}} = \frac{0{,}0075}{\frac{0{,}0075}{2{,}25\times10^3} + \frac{99{,}9925}{7{,}86\times10^3}} = 0{,}590\,kg/m^3$$

$$J = -D\frac{\Delta c_C}{\ell} \quad \Rightarrow \quad D = -\frac{J\ell}{\Delta c_C} = -\frac{1{,}4x10^{-8}x10^{-3}}{(0{,}590-0{,}943)} \approx 4\times10^{-11}\,m^2s$$

4.6)

$T = 673K \quad r = 0{,}1m \quad \ell = 0{,}1\times10^{-3}\,m \quad D = 1\times10^{-8}\,m^2/s \quad c_S = 37{,}8\times10^{-3}\,P^{1/2}\,mol/m^3 \quad (P \text{ em Pa})$

$P = 1\times10^6\,Pa \Rightarrow c_S = 37{,}8\,mol/m^3 \qquad \frac{dP}{dt} = ?\ \text{em MPa/s}$

$$\text{Gás ideal}: PV = nRT \quad \Rightarrow \quad \frac{dn}{dt} = \frac{V}{RT}\frac{dP}{dt} \qquad \frac{dn}{dt} \text{ em mol/s}$$

$$J = -D\frac{\Delta c}{\ell} \quad J: \text{mol}/\text{m}^2\text{s} \Rightarrow c: \text{mol}/\text{m}^3$$

$$J.A = -D\frac{\Delta c}{\ell}A = \frac{dn}{dt} \quad \Rightarrow \quad -D\frac{\Delta c}{\ell}A = \frac{V}{RT}\frac{dP}{dt}$$

$$-D\frac{0-c_S}{\ell}4\pi r^2 = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{1}{RT}\frac{dP}{dt} \quad \Rightarrow \quad \frac{dP}{dt} = \frac{3Dc_S}{r\ell}RT = \frac{3\times 1\times 10^{-8} 37,8\times 8,314\times 673}{0,1\times 0,1\times 10^{-3}}$$

$$\frac{dP}{dt} = 634,5\text{Pa/s} = 6,35\text{x}10^{-4}\text{MPa/s}$$

4.7)

$$T = 298\text{K} \quad \ell = 4\text{x}10^{-3}\text{m} \quad c_{int} = 4,2\text{mol}/\text{m}^3 \quad c_{ext} = 0 \quad n = 20 \quad \Delta c = -c_{int} = -4,2\text{mol}/\text{m}^3$$

$$D = 0,1\times 10^{-6}\exp\left(-\frac{13400}{298R}\right) = 4,48\times 10^{-10}\,\text{m}^2/\text{s}$$

$$J = -D\frac{\Delta c}{\ell} = -4,48\text{x}10^{-10}\frac{-4,2}{4\text{x}10^{-3}} = 4,7\times 10^{-7}\,\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$$

$$J.A = 4,7\times 10^{-7}\text{x}2 = 9,4\times 10^{-7}\,\text{mol/s} \quad \Rightarrow \quad \frac{dn}{dt} = J.A$$

$$n = J.A.t \quad \Rightarrow \quad t = \frac{n}{J.A} = 2,13\times 10^7\,\text{s} \approx 5900\text{h} \approx 246\text{dias}$$

O hidrogênio gasoso pode ser armazenado por tempos mais longo após a compressão, pois ele é uma molécula diatômica (H_2). A difusividade da molécula de hidrogênio no aço é muito menor do que a difusividade do hidrogênio atômico.

4.8) %W - % em peso

Dado: $D_C(Fe)=2,3\text{x}10^{-5}\exp(-148000/RT)\text{m}^2/\text{s}$.

$c_0=0,20\%W \qquad c_S=1,0\%W \qquad c=0,6\%W \qquad x=0,75\text{x}10^{-3}\text{m}$

$$c = c_S - (c_S - c_0)\,\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \Rightarrow \quad \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 0,5$$

$$\text{erf}(0,45) = 0,4755 \quad \text{e} \quad \text{erf}(0,5) = 0,5205$$

$$\frac{0,5-0,45}{z-0,45} = \frac{\text{erf}(0,5)-\text{erf}(0,45)}{\text{erf}(z)-\text{erf}(0,45)} = \frac{0,5205-0,4755}{0,5-0,4755} \quad \Rightarrow \quad z = 0,477$$

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0,477 \quad \Rightarrow \quad Dt = 6,18\times 10^{-7}\,\text{m}^2$$

T(ºC)	T (K)	D(m^2/s)	t(s)	t(h)
900	1173	$5,9x10^{-12}$	$1,0x10^{5}$	29,1
950	1223	$1,1x10^{-11}$	$5,6x10^{4}$	15,6
1000	1273	$1,9x10^{-11}$	$3,2x10^{4}$	8,8
1050	1323	$3,3x10^{-11}$	$1,9x10^{4}$	5,2

4.9) Como o resultado da difusão é o mesmo nos dois casos, isto é, a concentração de Cu em ambos os casos será igual na mesma posição x, então x é constante:

$$c = c_S - (c_S - c_0)\,\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D\,t}}\right) \quad \text{e} \quad c(x,t_{500}) = c(x,t_{600})$$

$$\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{500}\,t_{500}}}\right) = \mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{600}\,t_{600}}}\right) \quad \Rightarrow \quad \sqrt{D_{500}t_{500}} = \sqrt{D_{600}10}$$

$$4,8x10^{-14}\,t_{500} = 5,3\times10^{-13}\times10 \quad \Rightarrow \quad t_{500} \approx 110,4\mathrm{h}$$

4.10)

D[Fe(α)]=$6,2x10^{-7}$exp(-80000/RT) m^2/s e D[Fe(γ)]=$2,3x10^{-5}$exp(-148000/RT) m^2/s.

a) T=1173K

D[Fe(α)]=$1,7x10^{-10}m^2/s$ D[Fe(γ)]=$5,9x10^{-12}m^2/s$

b) A estrutura cristalina do Fe(α), CCC, é menos compacta do que a do Fe(γ), CFC. Logo, a estrutura mais aberta do Fe(α) resulta em uma maior difusividade do carbono.

c) A fase austenita tem maior solubilidade de carbono (máximo de ≈2% em peso) do que a fase ferrita (máximo de ≈0,02% em peso). A cementação visa incorporar carbono ao aço, o que significa que o processo deve ser realizado com o aço na condição austenítica.

4.11) D=$1,8x10^{-5}$exp(-152000/RT) m^2/s

$$T = 1000\mathrm{K} \quad \Rightarrow \quad c(x_{1000} = 15,5\mathrm{mm};30\mathrm{h}) = 3,2\%\mathrm{W} \quad \Rightarrow \quad D_{1000} = 2,14\times10^{-13}\,\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$$

$$T = 800\mathrm{K} \quad \Rightarrow \quad c(x_{800};30\mathrm{h}) = 3,2\%\mathrm{W} \quad \Rightarrow \quad D_{800} = 2,07\times10^{-15}\,\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$$

$$c = c_S - (c_S - c_0)\,\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D\,t}}\right) \qquad c(x_{1000} = 15,5\mathrm{mm};30\mathrm{h}) = c(x_{800};30\mathrm{h}) = 3,2\%\mathrm{W}$$

$$\mathrm{erf}\left(\frac{x_{1000}}{2\sqrt{D_{1000}\,t_{1000}}}\right) = \mathrm{erf}\left(\frac{x_{800}}{2\sqrt{D_{800}\,t_{800}}}\right) \quad \Rightarrow \quad \frac{x_{1000}}{2\sqrt{D_{1000}\,t_{1000}}} = \frac{x_{800}}{2\sqrt{D_{800}\,t_{800}}}$$

$$t_{1000} = t_{800} \quad \Rightarrow \quad \frac{x_{800}}{x_{1000}} = \sqrt{\frac{D_{800}}{D_{1000}}} \quad \Rightarrow \quad x_{800} \approx 1,58\mathrm{mm}$$

4.12) $D_{cg}=0{,}025\exp(-84840/RT)m^2/s$ e $D_v=0{,}895\exp(-208980/RT)m^2/s$.

$$T=773K \quad \Rightarrow \quad D_{cg}=4{,}62\times10^{-8}\,m^2/s \quad e \quad D_v=6{,}76\times10^{-15}\,m^2/s$$

$$\delta=5\times10^{-10}\,m$$

$$J_v=-D_v\frac{dc}{dx} \quad e \quad J_{cg}=-D_{cg}\frac{dc}{dx}$$

$$J_v d^2=J_{cg}d.\delta \quad \text{(mesma quantidade de massa / s)}$$

$$D_v\frac{dc}{dx}d^2=D_{cg}\frac{dc}{dx}d.\delta \quad \Rightarrow \quad d=\frac{D_{cg}}{D_v}\delta=0{,}00342m=0{,}342cm$$

4.13)

Distância (μm)	Atividade (contagens/s)	Distância (μm)	Atividade (contagens/s)
80	$2{,}239x10^5$	120	$3{,}981x10^3$
90	$1{,}112x10^5$	130	$1{,}479x10^3$
100	$3{,}311x10^4$	140	$3{,}020x10^2$
110	$1{,}549x10^4$		

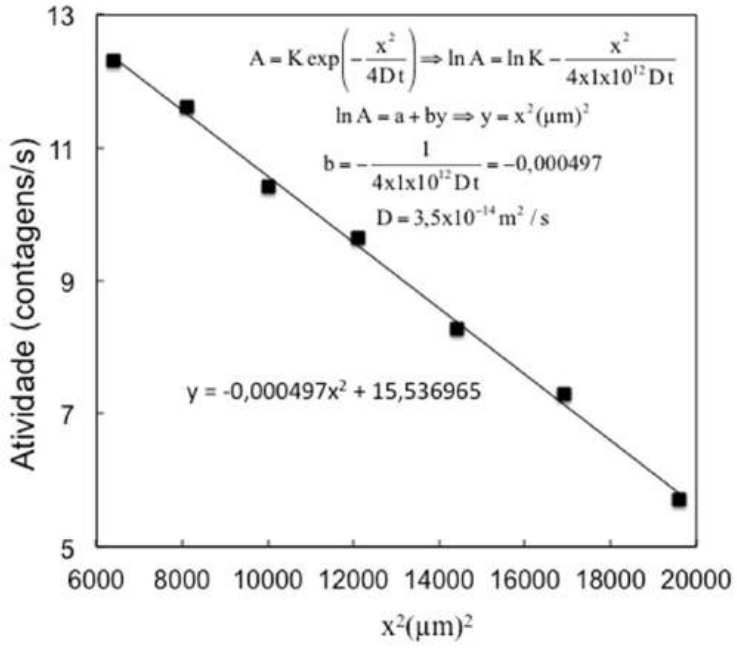
T=411ºC=984K. Atividade radioativa (A) é proporcional à concentração (c) do radioisótopo.

$$c(x,t)=\frac{M}{\sqrt{\pi Dt}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad \Rightarrow \quad A=K\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

$$\ln A=\ln K-\frac{x^2}{4Dt}=\ln K-\frac{1}{4\times10^{12}Dt}x^2=\ln K+bx^2 \quad (x \text{ em } \mu m)$$

$$D=-\frac{1}{4\times10^{12}tb} \quad \Rightarrow \quad t=4h=14400s \quad e \quad b=-0{,}000497$$

$$D=3{,}5\times10^{-14}\,m^2/s$$



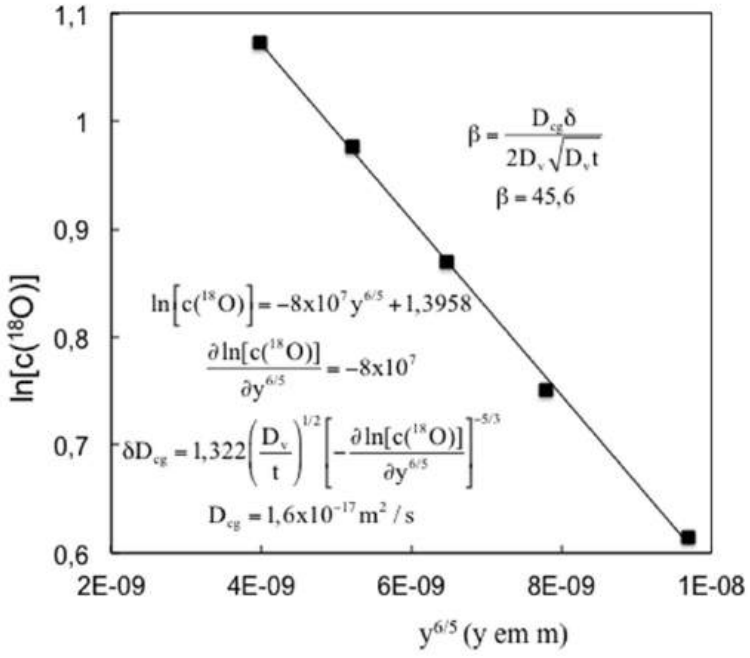
4.14)

Distância (μm)	Concentração (%)
0,21	1,850
0,175	2,118
0,15	2,387
0,125	2,656
0,1	2,925

T=1173K t=49h=176400s $D_v=5{,}53\times10^{-21}m^2/s$ $\delta=10^{-9}m$

$$\delta D_{cg} = 1{,}322\left(\frac{D_v}{t}\right)^{1/2}\left(-\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial y^{6/5}}\right)^{-5/3} \quad \text{e} \quad \beta \approx \frac{\delta D_{cg}}{2D_v\sqrt{D_v t}}$$

Para calcular $\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial y^{6/5}}$ faz-se o gráfico $\ln(\bar{c}) = \ln\left[c(^{18}O)\right]$ em função de $y^{6/5}$ e por regressão linear determina-se a inclinação da reta. Os valores da concentração a serem usados no gráfico pode ser em %, pois interessa apenas a inclinação da reta.



Como β>10 a equação pode ser aplicada.

4.15)

a) ℓ=1000cm; r_{ex}=0,3cm; r_{in}=0,2cm

Na condição de regime estacionário a 1ª lei de Fick em coordenadas cilíndricas é:

$$\text{Fluxo radial}: \; J = -D\frac{dc}{dr} \qquad c = c(r)$$

O fluxo radial de oxigênio na superfície externa é dado pela taxa de incorporação, J_S. Supondo que as moléculas incorporadas difundem para o interior do plástico, a taxa de

incorporação de oxigênio (moléculas/s) vale:

$$\dot{m} = J_S A_{lateral} = k_S p_{O_2} 2\pi r \ell = 10^{10} \times 0,2(2\pi.3x10^{-3}1000) = 3,77\times10^{12}\,\text{moléculas/s}$$

$$\text{Regime estacionário:}\quad \dot{m} = D A \frac{dc}{dr} = D 2\pi r \ell \frac{dc}{dr}$$

$$\int_{c_{in}}^{c_{ex}} dc = \int_{r_{in}}^{r_{ex}} \frac{\dot{m}}{D 2\pi \ell}\frac{dr}{r} = \frac{3,77\times10^{12}}{10^{-12}2\pi1000}\ln\frac{0,3}{0,2}$$

$$c_{ex} - c_{in} = 2,43\times10^{20}\,\text{moléculas/cm}^3$$

b) PV=nRT n=número de mols de N_2 P=1atm≈1x10^{5}Pa T=300K

$$\frac{dV}{dt} = \frac{RT}{P}\frac{dn}{dt} \qquad \frac{dV}{dt} = 0,1\text{L/s} = 0,1\times10^{-3}\,\text{m}^3/\text{s}$$

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dV}{dt}\frac{P}{RT} = \frac{1\times10^5}{8,314\times300}0,1\times10^{-3} = 4,01\times10^{-3}\,\text{mol/s}$$

O número de móleculas de N_2 / s: $\dot{N}$

$$\dot{N} = N_o \frac{dn}{dt} = 6,022\times10^{23}\times4,01\times10^{-3} = 2,41\times10^{21}\,\text{moléculas } N_2/\text{s}$$

$$c_{O_2} = \frac{\dot{m}}{\dot{N}} = 1,56\times10^{-9} = 1,56\text{ppb}$$

4.16) <u>Tecnologia A</u>

x=10x10^{-4}cm; c=10^{16}átomos/cm^3; c_S=10^{17}átomos/cm^3; c_0=0

$$c = c_S - (c_S - c_0)\,\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad\Rightarrow\quad \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 0,9$$

$$\text{erf}(1,2) = 0,9103 \quad \text{erf}(1,1) = 0,8802 \quad \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \text{erf}(z) = 0,90$$

$$\frac{1,2-z}{1,2-1,1} = \frac{0,9103-0,9}{0,9103-0,8802} \quad\Rightarrow\quad z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 1,166 \quad\Rightarrow\quad \frac{10^{-3}}{2\sqrt{10^{-9}t}} = 1,166 \quad\Rightarrow\quad t \approx 184\text{s}$$

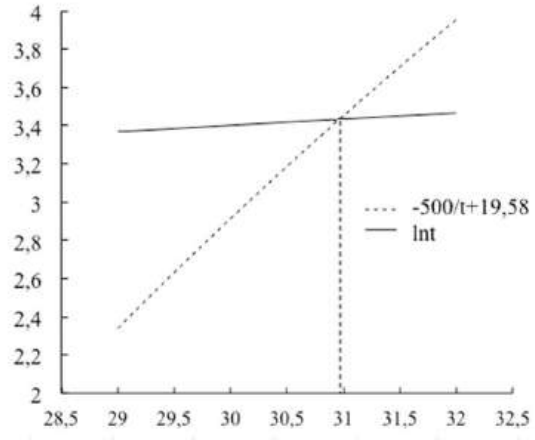
<u>Tecnologia B</u>

x=10x10^{-4}cm; M=10^{16}átomos/cm^2; c=10^{16}átomos/cm^3; c_0=0

$$c(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \qquad x > 0$$

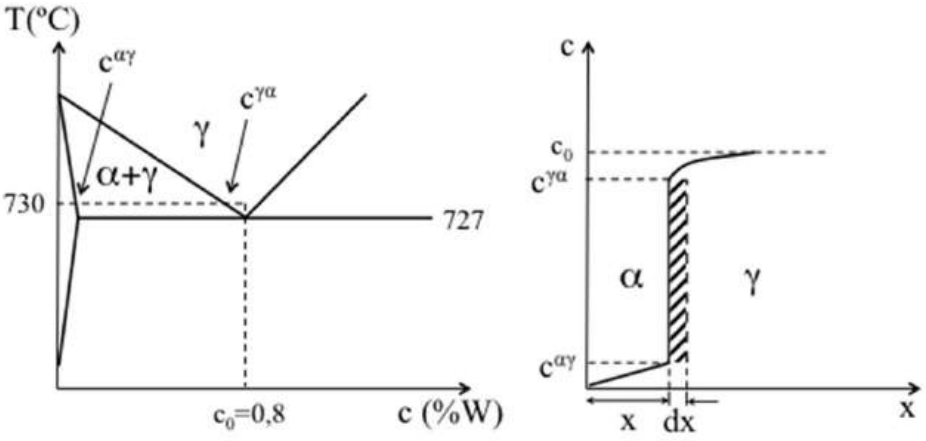
$$10^{16} = \frac{10^{16}}{\sqrt{3,14\times10^{-9}\times t}}\exp\left(-\frac{1\times10^{-6}}{4\times10^{-9}\times t}\right) \quad\Rightarrow\quad 5,6\times10^{-5} = \frac{1}{\sqrt{t}}\exp\left(-\frac{250}{t}\right)$$

$$\ln(5,6\times10^{-5}) = -0,5\ln t - \frac{250}{t} \quad\Rightarrow\quad 19,58 = \ln t + \frac{250}{t} \quad\Rightarrow\quad t \approx 31\text{s}$$



O menor tempo de tratamento térmico é o da tecnologia B.

4.17) c_0=0,8%W; c_S=0; T=1003K %W - % em peso



No intervalo de tempo dt, a interface α/γ move-se de dx, o que corresponde a um volume dV=A.dx. O número de mols de carbono armazenado no volume por unidade de tempo é igual à diferença entre o número de mols de C que entra no volume por unidade de tempo e o número de mols de C que sai do volume por unidade de tempo.

Fluxo de C entrando no volume:

$$-D_\gamma \frac{\partial c^{\gamma\alpha}}{\partial x} = 0 \quad \text{Pois:} \quad c^{\gamma\alpha} \approx c_0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial c^{\gamma\alpha}}{\partial x} = 0$$

Fluxo de C saindo do volume:

$$-D_\alpha \frac{\partial c^{\alpha\gamma}}{\partial x} = D_\alpha \frac{c^{\alpha\gamma} - 0}{x}$$

O acúmulo de átomos de C no volume dV está associado ao fluxo de átomos de C através da interface no intervalo dt:

$$\left(c^{\gamma\alpha} - c^{\alpha\gamma}\right) A \frac{dx}{dt} = D_\alpha \frac{c^{\alpha\gamma}}{x} A$$

$$x\,dx = \frac{D_\alpha c^{\alpha\gamma}}{c^{\gamma\alpha} - c^{\alpha\gamma}} dt \quad \Rightarrow \quad x^2 = \frac{c^{\alpha\gamma}}{c^{\gamma\alpha} - c^{\alpha\gamma}} 2D_\alpha t \quad \Rightarrow \quad x = \sqrt{\frac{c^{\alpha\gamma}}{c^{\gamma\alpha} - c^{\alpha\gamma}} 2D_\alpha t}$$

b) %W - % em peso

$$c^{\alpha\gamma} = 0{,}02\%W \quad x = 0{,}01cm \quad c^{\gamma\alpha} \approx c_0 = 0{,}8\%W$$

$$0{,}01^2 = \frac{0{,}02}{0{,}8 - 0{,}02} 2 \times 4{,}2 \times 10^{-7} t \quad \Rightarrow \quad t \approx 4640s \approx 1{,}29h$$

Capítulo 5. Cinética de Nucleação e Crescimento

5.1)

Nucleação homogênea

$$V^* = \frac{4}{3}\pi r^{*3} \quad r^* = \frac{2\gamma}{\left|\Delta G_V\right|} \quad \Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\left|\Delta G_V\right|^2}$$

$$V^* = \frac{4}{3}\pi \frac{8\gamma^3}{\left|\Delta G_V\right|^3} = \frac{16\pi\gamma^3}{3\left|\Delta G_V\right|^2} \frac{2}{\left|\Delta G_V\right|} = \Delta G^* \frac{2}{\left|\Delta G_V\right|} \quad \Rightarrow \Delta G^* = \frac{V^*}{2}\left|\Delta G_V\right|$$

Nucleação heterogênea

$$V^* = \frac{1}{3}\pi r^{*3}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) = \frac{4}{3}\pi r^{*3} f(\theta) \qquad f(\theta) = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4}$$

$$r^* = \frac{2\gamma}{\left|\Delta G_V\right|} \quad \Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\left|\Delta G_V\right|^2} f(\theta)$$

$$V^* = \frac{4}{3}\pi \frac{8\gamma^3}{\left|\Delta G_V\right|^3} f(\theta) = \frac{16\pi\gamma^3}{3\left|\Delta G_V\right|^2} f(\theta) \frac{2}{\left|\Delta G_V\right|} = \Delta G^* \frac{2}{\left|\Delta G_V\right|} \quad \Rightarrow \Delta G^* = \frac{V^*}{2}\left|\Delta G_V\right|$$

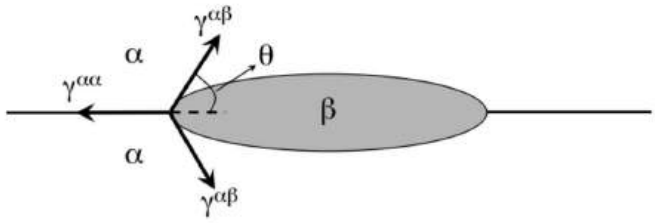
5.2)

$$\gamma = 0{,}6J/m^2 \quad V_{at} = 2{,}7 \times 10^{-31} m^3 \quad \Delta G = -2{,}37J/mol$$

$$r^* = \frac{2\gamma}{\left|\Delta G_V\right|} \quad \Delta G_V = \frac{\Delta G_{at}}{V_{at}} = \frac{\Delta G / N_o}{V_{at}} = -\frac{2{,}37}{2{,}7 \times 10^{-31} \times 6{,}022 \times 10^{23}} = -1{,}46 \times 10^7 J/m^3$$

$$r^* = 8{,}23 \times 10^{-8} m = 82{,}3nm \quad \Rightarrow \quad \Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\left|\Delta G_V\right|^2} = 17{,}0 \times 10^{-15} J$$

5.3) a)



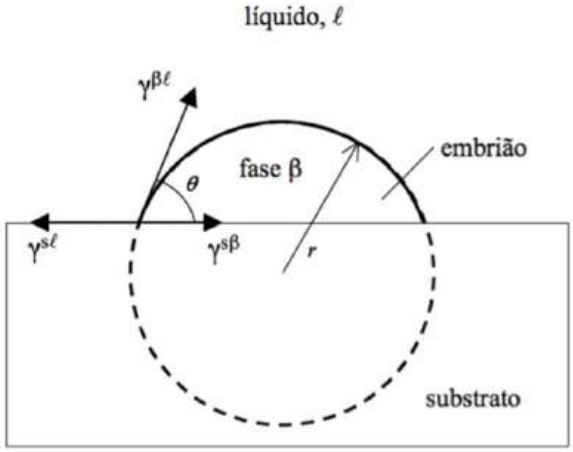
$$\gamma^{\alpha\alpha} = 2\gamma^{\alpha\beta} \quad \Rightarrow \quad \cos\theta = \frac{\gamma^{\alpha\alpha}}{2\gamma^{\alpha\beta}} = 1 \quad \Rightarrow \quad \theta = 0$$

$$V^* = \frac{1}{3}\pi r^{*3}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) = 0$$

b) $\Delta G^* = \dfrac{V^*}{2}\left|\Delta G_V\right| = 0 \qquad$ Como: $\Delta G^* = 0$

Se não há uma barreira de ativação, o super-resfriamento é nulo.

5.4) Dados: $\gamma^{s\ell}$=0,214J/m^2, $\gamma^{s\beta}$=0,1J/m^2 e $\gamma^{\beta\ell}$=0,123J/m^2.



a) $\gamma^{s\ell} = \gamma^{s\beta} + \gamma^{\beta\ell}\cos\theta \quad \Rightarrow \quad \cos\theta = \dfrac{\gamma^{s\ell} - \gamma^{s\beta}}{\gamma^{\beta\ell}} \quad \Rightarrow \quad \theta = 22{,}05^o$

b) $f(\theta) = \dfrac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} = 0{,}004$

5.5)

a) $r^* = \dfrac{2\gamma}{\left|\Delta G_V\right|} \quad \Rightarrow \quad \dfrac{r_1^*}{r_2^*} = \dfrac{2\gamma}{\left|\Delta G_{V1}\right|}\dfrac{\left|\Delta G_{V2}\right|}{2\gamma} = \dfrac{\left|\Delta G_{V2}\right|}{\left|\Delta G_{V1}\right|} = \dfrac{\left|\Delta H_V\right|\Delta T_2 / T_F}{\left|\Delta H_V\right|\Delta T_1 / T_F} = \dfrac{\Delta T_2}{\Delta T_1} = \dfrac{50}{100} = \dfrac{1}{2}$

b) $\Delta G^* = \dfrac{16\pi\gamma^3}{3\left|\Delta G_V\right|^2} = K\dfrac{1}{\Delta T^2} \quad \Rightarrow \quad \dfrac{\Delta G_1^*}{\Delta G_2^*} = \left(\dfrac{\Delta T_2}{\Delta T_1}\right)^2 = \dfrac{1}{4}$

5.6) ΔH_V=-1,88x10^{9}J/m^3; T_F=1356K; $\gamma^{\beta\ell}$=0,177J/m^2.

$$r^* = \frac{2\gamma^{\beta\ell}}{|\Delta G_V|} = \frac{2\gamma^{\beta\ell}T_F}{|\Delta H_V|\Delta T} \qquad \Delta G^* = \frac{16\pi\left(\gamma^{\beta\ell}\right)^3}{3|\Delta G_V|^2} = \frac{16\pi\left(\gamma^{\beta\ell}\right)^3\left(T_F\right)^2}{3|\Delta H_V|^2(\Delta T)^2}$$

ΔT(K)	r^*(nm)	ΔG^*(J)
1	255,3	4,83x10^{-14}
10	25,5	4,83x10^{-16}
100	2,55	4,83x10^{-18}

$\Delta T\uparrow \Rightarrow r^*\downarrow$ e $\Delta G^*\downarrow$

5.7)

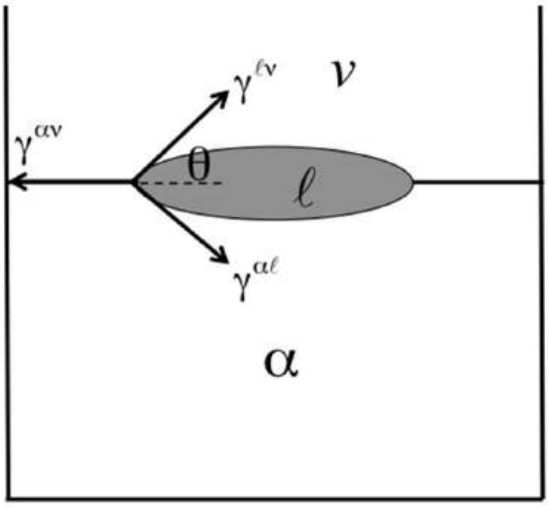
$$r^* = \frac{2\gamma^{\beta\ell}}{|\Delta G_V|} = \frac{2\gamma^{\beta\ell}T_F}{|\Delta H_V|\Delta T} \qquad \Delta G^* = \frac{16\pi\left(\gamma^{\beta\ell}\right)^3}{3|\Delta G_V|^2}f(\theta) = \frac{16\pi\left(\gamma^{\beta\ell}\right)^3\left(T_F\right)^2}{3|\Delta H_V|^2(\Delta T)^2}f(\theta)$$

$$f(\theta) = \frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{4} = 0{,}5$$

ΔT(K)	r^*(nm)	ΔG^*(J)
1	255,3	$2{,}42\times10^{-14}$
10	25,5	$2{,}42\times10^{-16}$
100	2,55	$2{,}42\times10^{-18}$

$r^*(\text{hom}) = r^*(\text{het}) \qquad \Delta G^*(\text{het}) < \Delta G^*(\text{hom})$

5.8) $\gamma^{\alpha\nu}$=1,7J/m^2, $\gamma^{\alpha\ell}$=0,177J/m^2, $\gamma^{\ell\nu}$=1,27J/m^2, T_F=1356K, ΔH_F=21x10^{4}J/kg.



$\gamma^{\alpha\nu} = (\gamma^{\ell\nu} + \gamma^{\ell\alpha})\cos\theta \quad \Rightarrow \quad \text{Como:} \quad \gamma^{\alpha\nu} > \gamma^{\ell\nu} + \gamma^{\ell\alpha} \quad \Rightarrow \quad \cos\theta > 1$

A eliminação da superfície sólido-vapor é energeticamente favorável quando o núcleo da fase líquida se forma.

$\Delta G = V_\ell \Delta G_V + A_\ell \left(\gamma^{\ell\nu} + \gamma^{\ell\alpha} - \gamma^{\alpha\nu}\right)$ Como: $\gamma^{\ell\nu} + \gamma^{\ell\alpha} - \gamma^{\alpha\nu} < 0$

$\Delta G_V = 0 \Rightarrow \Delta T = 0$

Não é necessário um superaquecimento.

5.9) V_g=1x10^{-7}m^3 (volume da gota), T_F=962ºC=1235K, $\gamma^{Ag\ell}$=1,23x10^{-5}J/cm^2, ρ_{Ag}=9,3g/cm^3, M_{Ag}=107,9g/mol e ΔH_F=-11,3kJ/mol.

$$\Delta H_V = \frac{\Delta H_F}{V_M} = \frac{\Delta H_F}{M_{Ag}/\rho_{Ag}} = -9,74\times10^8 \text{ J/m}^3$$

Concentração de núcleos (nº de núcleos / m^3) = c_n

$$c_n = n_T \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \qquad c_n = (1/V_g) = 10^7 \text{ m}^{-3} \text{ (1 núcleo no volume da gota)}$$

n_T – número de átomos de Ag por m^3

$$n_T = \frac{N_o \rho_{Ag}}{M_{Ag}} = \frac{6,022\times10^{23}\times9,3\times10^3}{0,1079} = 5,19\times10^{28} \text{ átomos/m}^3$$

$$c_n = 10^7 = 5,19\times10^{28} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{1,38\times10^{-23} T}\right) \Rightarrow \Delta G^* = 6,9\times10^{-22} T$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\left(\gamma^{Ag\ell}\right)^3 \left(T_F\right)^2}{3\left|\Delta H_V\right|^2 (\Delta T)^2} \Rightarrow 6,9\times10^{-22} T = \frac{5,01\times10^{-14}}{(\Delta T)^2} \Rightarrow T(T_F - T)^2 = 7,26\times10^7$$

$$T^3 - 2470T^2 + 1525225T - 7,26\times10^7 = 0$$

$T = 960\text{K} \Rightarrow \Delta T = 275\text{K}$

5.10) $I_0 \approx \nu n_T$, ν=10^{13}Hz, T_F=1235K, $\gamma^{\beta\ell}$=0,123J/m^2, N_o=6,022x10^{23}átomos/mol, ΔH_F=-11300J/mol, ΔG_m=6,4x10^{-20}J, ρ_{Ag}=9,3g/cm^3, M_{Ag}=107,9g/mol.

$$\Delta T = 227\text{K} \Rightarrow T = 1008\text{K} \Rightarrow I = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right)\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right)$$

$$n_T = \frac{N_o \rho_{ag}}{M_{Ag}} = 5,19\times10^{28} \text{ atomos/m}^3 \Rightarrow I_0 = n_T \nu = 5,19\times10^{41} \text{ núcleos/m}^3\text{s}$$

$$\Delta H_V = \frac{\Delta H_F}{M_{Ag}/\rho_{Ag}} = -9,74\times10^8 \text{ J/m}^3 \quad \text{e} \quad \Delta G^* = \frac{16\pi\left(\gamma^{\beta\ell}\right)^3 \left(T_F\right)^2}{3\left|\Delta H_V\right|^2 (\Delta T)^2} = 9,64\times10^{-19} \text{ J}$$

$$I = 5,19\times10^{41} \exp\left(-\frac{9,64\times10^{-19}}{1,38\times10^{-23}1008}\right)\exp\left(-\frac{6,4\times10^{-20}}{1,38\times10^{-23}\times1008}\right) = 4,06\times10^9 \text{ núcleos/m}^3\text{s}$$

5.11) ΔH_V=1,88x10^{9}J/m^3; T_F=1356K; $\gamma^{\beta/\ell}$=0,177J/m^2; $I_0^{hom} \approx 10^{42}\,m^{-3}s^{-1}$; $\Delta G_m \approx$1x10^{-19}J.

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right)\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) \quad e \quad \Delta G^* = \frac{16\pi\left(\gamma^{\beta\ell}\right)^3\left(T_F\right)^2}{3\left|\Delta H_V\right|^2(\Delta T)^2}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\left(\gamma^{\beta\ell}\right)^3\left(T_F\right)^2}{3\left|\Delta H_V\right|^2(\Delta T)^2} = \frac{4,83\times10^{-14}}{(\Delta T)^2} \qquad T = 1356 - \Delta T$$

$$I = 10^{42}\exp\left[-\frac{4,83\times10^{-14}}{1,38\times10^{-23}(1356-\Delta T)\left(\Delta T\right)^2}\right]\exp\left[-\frac{2,5\times10^{-19}}{1,38\times10^{-23}(1356-\Delta T)}\right]$$

ΔT(K)	I($m^{-3}s^{-1}$)
180	0,3
200	$2,5\times10^6$
220	$3,8\times10^{11}$

5.12)

β coerente: $\gamma_c = 0,004 J/m^2 \quad \Delta G_\varepsilon^c = 4,18\times10^6 J/m^3$

β incoerente: $\gamma_i = 4 J/m^2 \quad \Delta G_\varepsilon^c = 0$

β coerente em equilíbrio com β incoerente: $T_E = 1273K \Rightarrow \Delta G_c^* = \Delta G_i^*$

$$\Delta G_c^* = \frac{16\pi\gamma_c^3}{3\left(\left|\Delta G_V\right| - \Delta G_\varepsilon^c\right)^2} \qquad \Delta G_i^* = \frac{16\pi\gamma_i^3}{3\left(\left|\Delta G_V\right| - \Delta G_\varepsilon^i\right)^2}$$

$$\frac{64\times10^{-9}}{\left(\left|\Delta G_V\right| - 4,18\times10^6\right)^2} = \frac{64}{\left(\left|\Delta G_V\right|\right)^2} \Rightarrow \left|\Delta G_V\right|^2 = 10^9\left(\left|\Delta G_V\right| - 4,18\times10^6\right)^2$$

$$\left|\Delta G_V\right| = 4,1801\times10^6 J/m^3$$

$$\left|\Delta G_V\right| = \left|\Delta H_V\right|\frac{\Delta T}{T_E} \Rightarrow \Delta T = 26,46K \quad ou \quad T = 1247,5K$$

Para $T = 1200K \Rightarrow \Delta T = 1273 - 1200 = 73K$

$$\Delta G_c^* = \frac{16\pi\gamma_c^3}{3\left(\left|\Delta H_V\right|\frac{\Delta T}{T_E} - \Delta G_\varepsilon^c\right)^2} = 1,76\times10^{-20} J \quad e \quad \Delta G_i^* = \frac{16\pi\gamma_i^3}{3\left(\left|\Delta H_V\right|\frac{\Delta T}{T_E} - \Delta G_\varepsilon^i\right)^2} = 7,46\times10^{-12} J$$

$\Delta G_\varepsilon^c < \Delta G_i^*$ (precipitação de β é predominantemente coerente)

5.13)

$$f = 1 - \exp\left(-kt^n\right) \quad \Rightarrow \quad \frac{df}{dt} = k\,n\,t^{n-1}\exp\left(-kt^n\right)$$

$$\frac{df}{dt} = 8000\,t\exp(-4000\,t^2) \quad \Rightarrow \quad n = 2 \quad e \quad 2k = 8000 \quad \Rightarrow \quad k = 4000$$

$$f = 0{,}5 = 1 - \exp(-4000\,t^2) \quad \Rightarrow \quad t = 0{,}013s$$

5.14)

$$f = 1 - \exp\left(-k\,t^4\right) \quad \Rightarrow \quad \frac{df}{dt} = k\,4\,t^3\exp\left(-k\,t^4\right)$$

$$\frac{df}{dt} \text{ é máximo: } \quad \frac{d^2f}{dt^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2f}{dt^2} = \left(12\,k\,t^2 - 16k^2t^6\right)\exp\left(-kt^4\right) = 0$$

$$12 = 16\,k\,t^4 \quad \Rightarrow \quad k\,t^4 = 0{,}75$$

$$f = 1 - \exp(-0{,}75) = 0{,}53$$

5.15) n=2,5 f=0,4 t=200min

$$f = 1 - \exp\left(-k\,t^{2,5}\right) \quad \Rightarrow \quad f = 0{,}4 = 1 - \exp(-k\,12000^{2,5}) \quad \Rightarrow \quad k = 3{,}2\times10^{-11}s^{-2,5}$$

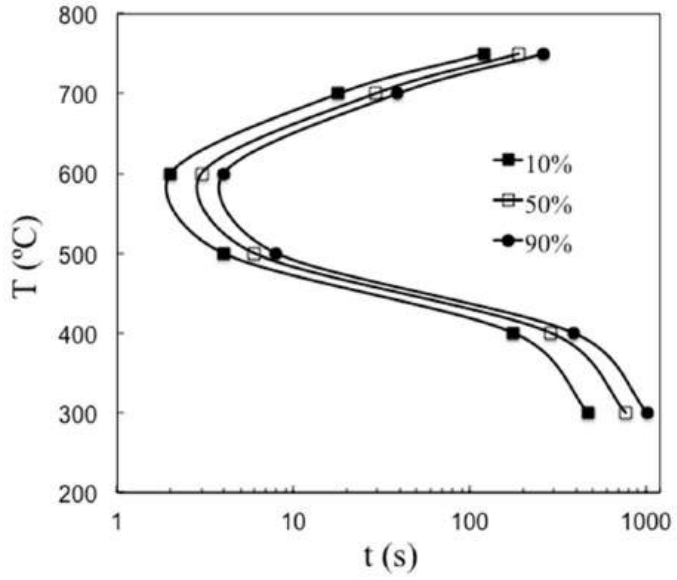
$$f = 1 - \exp\left(-3{,}2\times10^{-11}\,t^{2,5}\right) \quad \Rightarrow \quad \frac{df}{dt} = 3{,}2\times10^{-11}\,x2{,}5\,x\,t^{1,5}\exp\left(-3{,}2\times10^{-11}\,t^{2,5}\right)$$

$$\text{Para } t = 12000s: \quad \frac{df}{dt} = 6{,}4\times10^{-5}s^{-1}$$

5.16)

Os valores dos tempos para 10, 50 e 90% de transformação nas temperaturas de 300, 400, 500, 600, 700 e 750ºC foram obtidos do gráfico usando o "Engauge Digitizer".

	t (s)		
T (ºC)	10%	50%	90%
300	473	772	1016
400	177	289	388
500	4	6	8
600	2	3	4
700	18	29	39
750	120	189	262



Capítulo 6. Transformações líquido-sólido. Solidificação

6.1) ΔG_{at}=-8,0x10^{-22}J; L_F=12,7kJ/mol; T_F(Au)=1063ºC.

$$\left|\Delta G_{at}\right| = \left|\Delta H_{at}\right| \frac{\Delta T}{T_F} = \frac{\left|L_F\right|}{N_o} \frac{\Delta T}{T_F} \quad \Rightarrow \quad \Delta T = 50{,}1K \quad \Rightarrow \quad T = 1012{,}3^{o}C = 1285{,}3K$$

6.2) Supondo a solidificação sem difusão no estado sólido e mistura perfeita no líquido, no decorrer da solidificação a fase líquida torna-se mais rica em soluto, enquanto a fase sólida apresenta um gradiente de composição, pois não há difusão no sólido. A composição média do sólido, $\overline{x}_B^{\alpha}$, é sempre menor que a correspondente composição na interface sólido-líquido. À medida que o líquido se torna mais rico em soluto do que x_B^0 / k_0, sua composição pode alcançar a composição eutética e a solidificação termina na temperatura eutética com a formação da estrutura eutética (α+β).

6.3) A solidificação unidirecional é usada no crescimento de monocristais de pás de turbinas para aeronaves e de cristais para lasers.

6.4) A formação de dendritas requer um super-resfriamento à frente da interface. As dendritas térmicas são realmente raras, quando materiais puros solidificam com um gradiente de temperatura negativo no líquido à frente da interface. Na formação dendritas induzidas pelo super-resfriamento constitucional, o super-resfriamento surge devido às variações de concentrações de soluto à frente da interface.

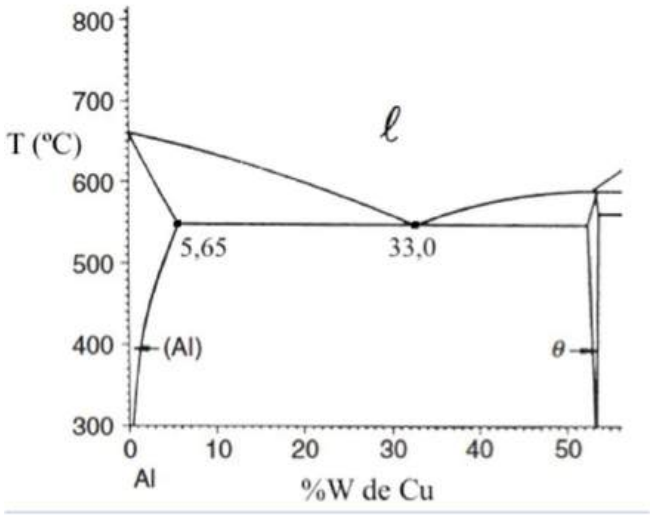
6.5) f_α=0,5 Equação de Scheil:

$$c_{Cu}^{\alpha} = k_0\left(c_{Cu}^{0}\right)\left(1-f_\alpha\right)^{k_0-1}$$

$$\text{Do diagrama de fases:}\quad k_0 = \frac{c_{Cu}^{\alpha}}{c_{Cu}^{\ell}} = \frac{5,65}{33} = 0,17$$

$$c_{Cu}^{\alpha} = 0,17\times 5\left(1-0,5\right)^{-0,83} = 1,51$$

$$k_0 = \frac{c_{Cu}^{\alpha}}{c_{Cu}^{\ell}} \quad\Rightarrow\quad c_{Cu}^{\ell} = 8,9$$



6.6) a) k_0=1,65/12,6=0,13

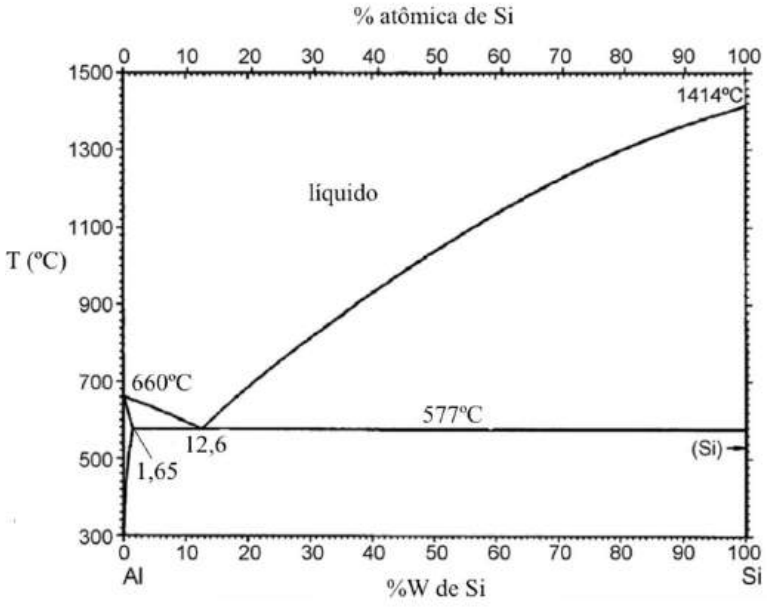
$$\left(\frac{\partial T_\ell}{\partial c_\ell}\right)_{X=0} \approx \frac{660-577}{0-12,6} = -6,59^{o}C/\%W = -6,59K/\%W$$

b) v=1x10^{-5}m/s D_ℓ=5x10^{-9}m^2/s

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{cr} = \frac{c_0}{D_\ell / v}\frac{k_0-1}{k_0}\left(\frac{\partial T_\ell}{\partial c_\ell}\right)_{X=0} = \frac{0,3}{5\times 10^{-9}/1\times 10^{-5}}\frac{0,13-1}{0,13}(-6,59)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{cr} = 2,65\times 10^{4}K/m$$

O gradiente térmico de 2,65x10^{4}K/m é um valor muito alto e difícil de encontrar na prática. Assim, as ligas tendem a solidificar formando a estrutura dendrítica.



6.7) O processo é denominado de fusão zonal. A técnica consiste em se produzir uma pequena zona líquida em uma barra de Si e movimentá-la lentamente ao longo da barra produzindo uma redistribuição de soluto. O soluto é deslocado para uma extremidade da barra produzindo um material mais puro no restante do comprimento da barra. A zona líquida é passada repetidas vezes ao longo da barra provocando um grau de purificação crescente. Ao final do processo descarta-se a extremidade da barra rica em impurezas.

6.8) k_0=0,05

$$c_P^{\alpha 0} = 0{,}01\%W \quad c_P^{\alpha} = 0{,}001\%W \quad c_P^{\alpha} = k_0\left(c_P^{\alpha 0}\right)\left(1-f_\alpha\right)^{k_0-1}$$

$$0{,}001 = 0{,}05 \times 0{,}01\left(1-f_\alpha\right)^{0{,}05-1}$$

$$f_\alpha = 0{,}518 \text{ ou } f_\alpha = 51{,}8\%$$

6.9) k_0=0,3 v=2x10^{-4}m/s D_ℓ=5x10^{-9}m^2/s c_0=0,1%W

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{real} = 600K/m \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial T_\ell}{\partial c_\ell}\right)_{X=0} = -2{,}3K/\%W$$

Gradiente de temperatura crítico:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{cr} = \frac{c_0}{D_\ell / v}\frac{k_0-1}{k_0}\left(\frac{\partial T_\ell}{\partial c_\ell}\right)_{X=0} = \frac{0{,}1}{5\times10^{-9}/2\times10^{-4}}\frac{0{,}3-1}{0{,}3}(-2{,}3)$$

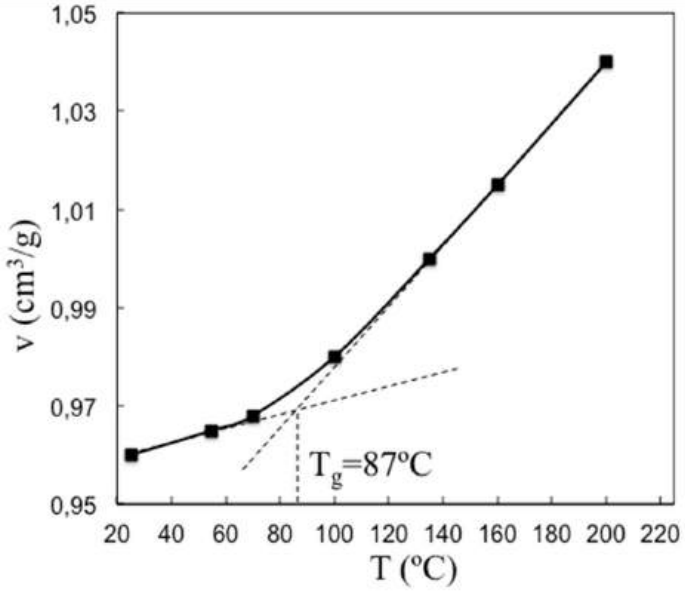
$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{cr} = 2{,}15\times 10^{4}\,K/m$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{cr} >> \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{real} = 600K/m$$

Como o gradiente de temperatura crítico é muito maior que o real se espera uma solidificação dendrítica.

6.10)

cm^3/g	0,960	0,965	0,968	0,980	1,000	1,015	1,040
ºC	25	55	70	100	135	160	200



6.11)

m: inclinação da curva *liquidus*.

$$m = \left(\frac{\partial T_\ell}{\partial c_B^\ell}\right)_{X=0}$$

$$T_\ell = T_F^A + m c_B^\ell = T_F^A + \left(\frac{\partial T_\ell}{\partial c_B^\ell}\right)_{X=0} c_B^\ell$$

$$\text{Da equação (6.24)}:\ c_B^\ell = c_B^0\left[1+\frac{1-k_0}{k_0}\exp\left(-\frac{X}{D_\ell / v}\right)\right]$$

$$T_\ell = T_F^A + \left(\frac{\partial T_\ell}{\partial c_B^\ell}\right)_{X=0} c_B^0\left[1+\frac{1-k_0}{k_0}\exp\left(-\frac{X}{D_\ell / v}\right)\right]$$

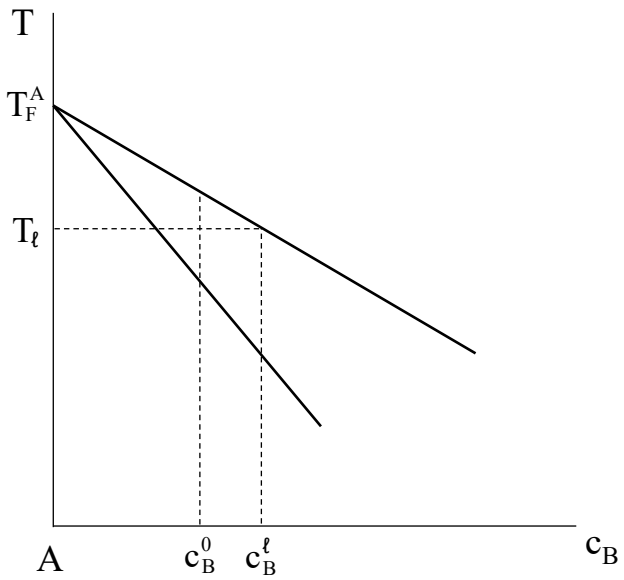
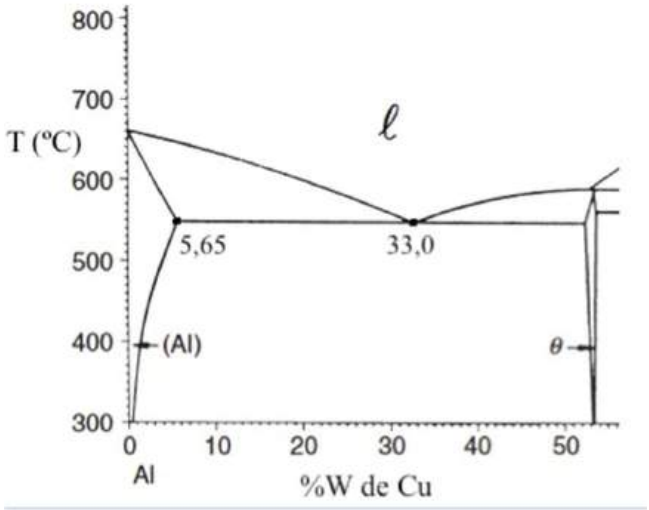


Diagrama de fases binário hipotético. T_F^A é a temperatura de fusão de A puro.

6.12)



a) $v=5x10^{-6}m/s$ $D_\ell=3x10^{-9}m^2/s$ $c_0=3\%W$ (% em peso)

A temperatura da interface no regime estacionário é dada pela temperatura solidus para $c_0=3\%W$: $T\approx600ºC$

b) A espessura da camada de difusão é equivalente à largura característica do perfil de concentração:

$D_\ell/v=6x10^{-4}m$

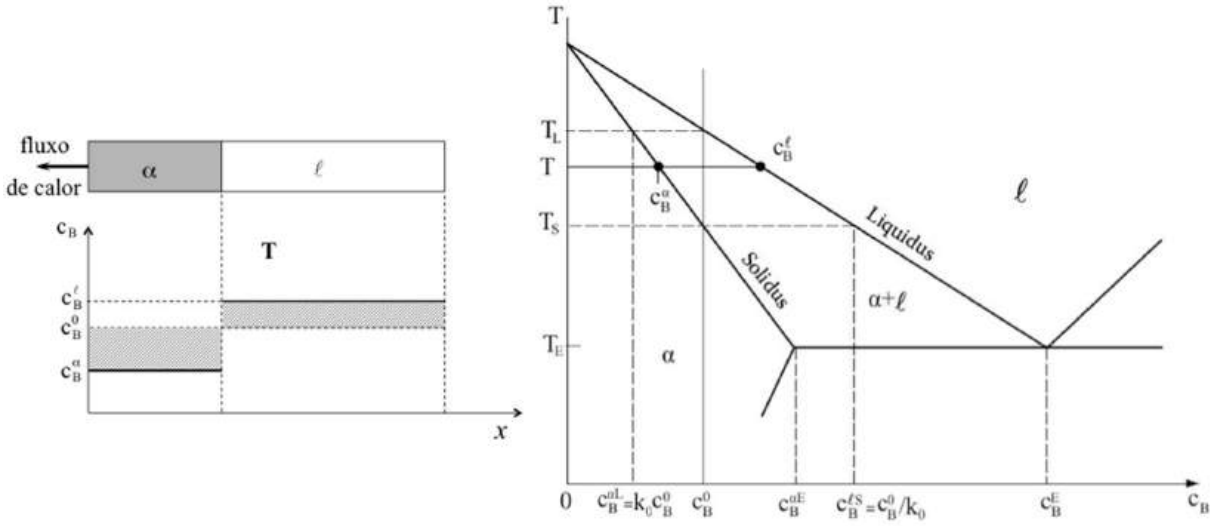
c) Para impedir o super-resfriamento constitucional e manter a interface plana é necessário que o gradiente de temperatura do líquido seja maior que o valor crítico:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{real} \geq \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{cr}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{cr} \approx \frac{T_L - T_S}{D_\ell / v} = \frac{654-600}{6\times10^{-4}} = 90\times10^3 K/m = 90 K/mm$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{real} \geq 90 K/mm$$

6.13)



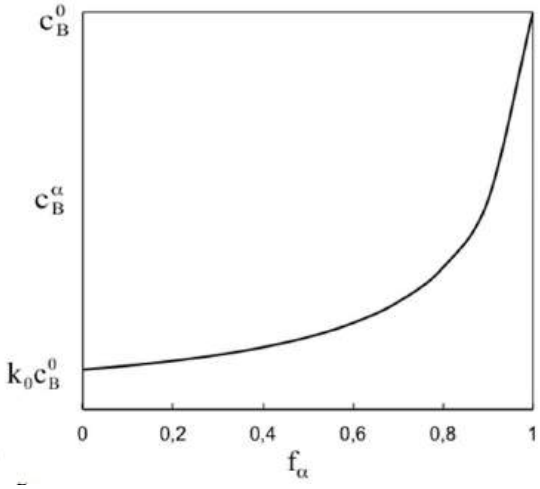
a) c_B^0 em função de f_α

$$k_0 = \frac{c_B^\alpha}{c_B^\ell} < 1$$

Fração em massa de sólido :

$$f_\alpha = \frac{c_B^\ell - c_B^0}{c_B^\ell - c_B^\alpha} = \frac{c_B^\alpha/k_0 - c_B^0}{c_B^\alpha/k_0 - c_B^\alpha} = \frac{c_B^\alpha - k_0 c_B^0}{c_B^\alpha - k_0 c_B^\alpha} = \frac{c_B^\alpha - k_0 c_B^0}{c_B^\alpha(1-k_0)}$$

$$c_B^\alpha = \frac{k_0 c_B^0}{1-(1-k_0)f_\alpha}$$



b) Semelhança de triângulos

$$\frac{T_L - T_S}{c_B^0 - k_0 c_B^0} = \frac{T - T_S}{c_B^0 - c_B^\alpha} \quad \Rightarrow \quad \frac{T - T_S}{T_L - T_S} = \frac{c_B^0 - c_B^\alpha}{c_B^0 - k_0 c_B^0} = \frac{1 - c_B^\alpha/}{1-k_0}$$

$$\frac{T - T_S}{T_L - T_S} = \frac{1}{1-k_0}\left[1 - \frac{k_0}{1-(1-k_0)f_\alpha}\right] = \frac{1-f_\alpha}{1-(1-k_0)f_\alpha}$$

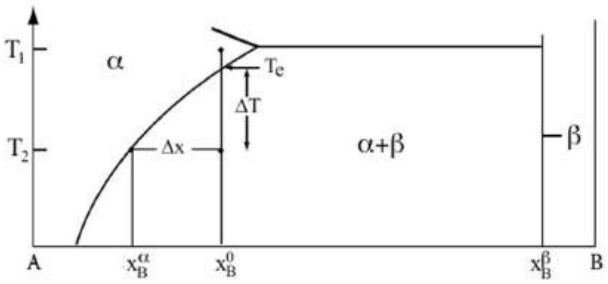
$$f_\alpha = \frac{T_L - T}{T(k_0-1) - k_0 T_S + T_L}$$

Capítulo 7. Transformações difusionais por nucleação e crescimento

7.1) A energia de ativação (ΔG^*) para a formação de um núcleo na nucleação heterogênea é menor do que na nucleação homogênea: $\Delta G^*(het)<\Delta G^*(hom)$. Na nucleação heterogênea é requerido um menor super-resfriamento para o embrião alcançar o tamanho crítico e a taxa de nucleação é alta. Assim, para pequenos super-resfriamentos a fase β nucleia nos contornos de grãos (nucleação heterogênea). Por outro lado, se o super-resfriamento é grande, existirá força motriz suficiente para vencer a barreira de ativação $\Delta G^*(hom)$ e a nova fase β pode nuclear no interior do grão (nucleação homogênea).

7.2) Solução supersaturada: é uma solução sólida que contém excesso de soluto em relação à concentração de equilíbrio em determinada temperatura. Essa solução sólida se forma quando o sistema é resfriado rapidamente de um campo monofásico, em alta temperatura, para uma região bifásica, em baixa temperatura, sem a precipitação de uma segunda fase. A concentração de soluto na fase sólida é maior que o limite de solubilidade do soluto na fase.
Endurecimento por precipitação: é um tratamento térmico de aumento da resistência mecânica por dispersão. Por meio do tratamento térmico de solubilização, resfriamento rápido e envelhecimento, precipitados coerentes se formam aumentando a resistência mecânica da liga.
Superenvelhecimento: ocorre quando o tempo de tratamento térmico de precipitação é muito longo, o que resulta no crescimento excessivos das partículas, com consequente deterioração das propriedades requeridas.

7.3) Diagrama de fases binário A-B: força motriz (super-resfriamento) para a precipitação.



a)

$$T = 600K \quad x_B^0 = 0,1 \quad x_B^\alpha = 0,02 \quad \Omega = 0$$

$$\Delta G_0 = RT\left[x_B^0 \ln\frac{x_B^0}{x_B^\alpha} + \left(1-x_B^0\right)\ln\frac{1-x_B^0}{1-x_B^\alpha}\right] - \Omega\left(x_B^0 - x_B^\alpha\right)^2 = 420,5 J/mol$$

b) Supondo que o volume molar é independente da temperatura, a fração em massa de β será dada pela regra da alavanca:

$$f_\beta = \frac{x_B^0 - x_B^\alpha}{x_B^\beta - x_B^\alpha} = \frac{0,1-0,02}{1-0,02} = 0,08 \quad (8\%)$$

c) Arranjo cúbico simples de partículas com espaçamento de λ=50nm (distância entre as partículas). O número de partículas em $1m^3$ da liga é inversamente proporcional a λ^3: $N = 1/\lambda^3 = 8x10^{21}$ partículas. Supondo que todas as partículas têm igual volume (raio r), o volume total de partículas vale:

$$V_\beta = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad V = N \times V_\beta = 8\times10^{21} \times \frac{4}{3}\pi r^3$$

O volume de partículas em $1m^3$ da liga é igual à fração em massa (≈fração volumétrica) de partículas: V_β=0,08m^3. O raio das partículas é:

$$V = 8\times10^{21} \times \frac{4}{3}\pi r^3 \quad \Rightarrow \quad 0,08 = 8\times10^{21} \times \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$r = 1,34\times10^{-8} m$$

A área interfacial das partículas por m^3 vale:

$$A_V = \frac{N4\pi r^2}{1m^3} = 8\times10^{21} \times 4\pi \times \left(1,34\times10^{-8}\right)^2 = 1,8\times10^7 m^2/m^3$$

d)

$$\Delta G_S = A_V \gamma^{\alpha\beta} = 1,8\times10^7 \frac{m^2}{m^3} \times 0,2 \frac{J}{m^2} = 3,59\times10^6 J/m^3$$

$$\Delta G_S^M = \Delta G_S \times V_M = 35,9 J/mol$$

e)

$$\frac{\Delta G_S}{\Delta G_0} \times 100 = 8,54\%$$

f)

$$N = \frac{1}{\left(1\times10^{-6}\right)^3} = 1\times10^{18} \quad V = N \times V_\beta = 8\times10^{21} \times \frac{4}{3}\pi r^3 \quad \Rightarrow \quad 0,08 = 1\times10^{18} \times \frac{4}{3}\pi r^3$$

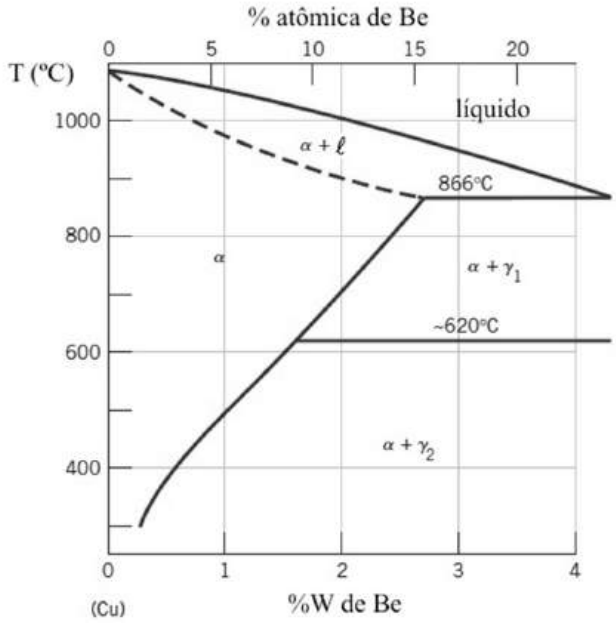
$$r = 2,67\times10^{-7} m \quad \Rightarrow \quad A_V = \frac{N4\pi r^2}{1m^3} = 8,98\times10^5 m^2/m^3$$

$$\Delta G_S = A_V \gamma^{\alpha\beta} = 1,8\times10^5 J/m^3 \quad \Rightarrow \quad \Delta G_S^M = 1,8 J/mol$$

$$\frac{\Delta G_S}{\Delta G_0} \times 100 = 0,43\%$$

7.4) Os rebites da liga Al 2017 devem ser refrigerados antes de serem usados porque, após o tratamento térmico de solubilização e resfriamento rápido, eles endurecem por precipitação à temperatura ambiente. Uma vez que eles endurecem por precipitação, eles são resistentes e frágeis para serem usados ou rebitados.

7.5)



Porção do diagrama de fases Cu-Be.

a) A faixa de composição química é de 0,2%W_{Be} (mínima solubilidade do Be no Cu a 300ºC) a 2,7%W_{Be} (máxima solubilidade do Be no Cu a 866ºC), onde %W é a % em peso.

b) - Tratamento térmico de solubilização para uma liga com 2,5%W_{Be}: T=800ºC
- Resfriamento rápido até a temperatura ambiente
- Precipitação: T=500ºC (região bifásica $\alpha+\gamma_2$)

7.6) Ligas Al-Ag contendo até 23% atômico de Ag (54,4% em peso de Ag) podem ser tratadas termicamente para se obter endurecimento da liga de Al. Considerando uma liga com Al-8% em peso de Ag (2,1% atômico de Ag), a sequência de precipitação com o tempo de envelhecimento é: zonas de GP esféricas, precipitação de γ' no formato de placas e de γ, que o precipitado estável Ag_2Al. A fase γ tem a mesma composição e estrutura hexagonal como a fase γ', mas parâmetros do retículo um pouco diferentes.

Tratamento térmico: solubilização: 500ºC; resfriamento rápido até 0ºC: em água+gelo+sal; envelhecimento: 200ºC

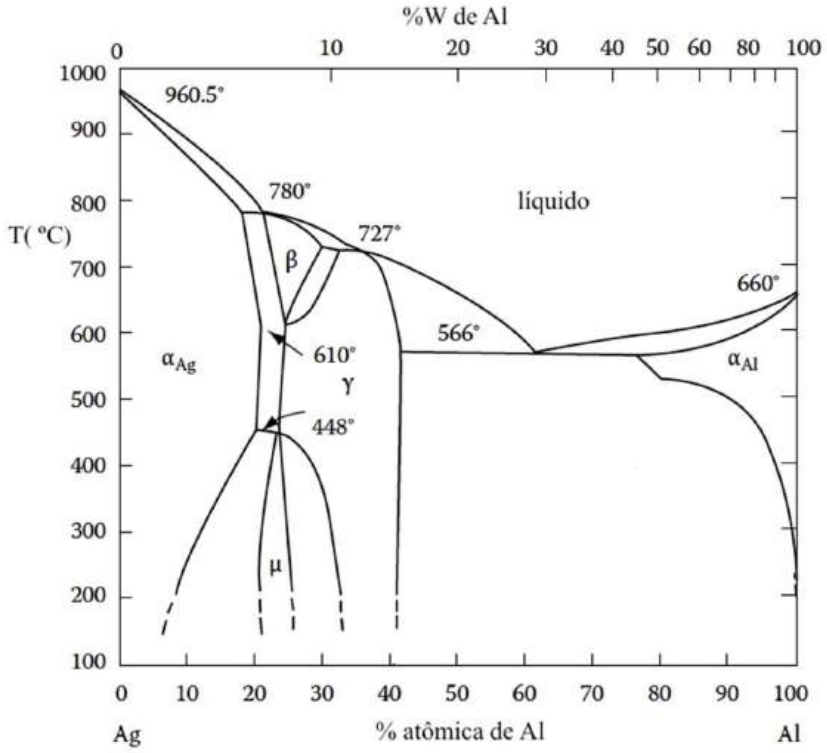


Fig.7.45- Diagrama de fases Ag-Al. %W - % em peso

7.7) Os precipitados coerentes têm uma energia de deformação significativa e baixa energia de superfície. Para os precipitados semicoerentes e incoerentes a energia de deformação não é significativa, mas eles têm uma maior energia de superfície. Quando o precipitado que nucleia inicialmente coerente cresce, ocorre um aumento da energia de deformação, que é acomodada pela introdução de discordâncias. Isso faz com que ele perca a coerência quando atinge um tamanho crítico.

7.8) Latas de bebidas são conformadas a frio, portanto a liga deve ter boa ductilidade. Ligas endurecidas por envelhecimento têm uma ductilidade relativamente baixa e, além disso, elas são mais caras.

7.9) A forma da nova fase depende do balanço das energias de superfície e de deformação.

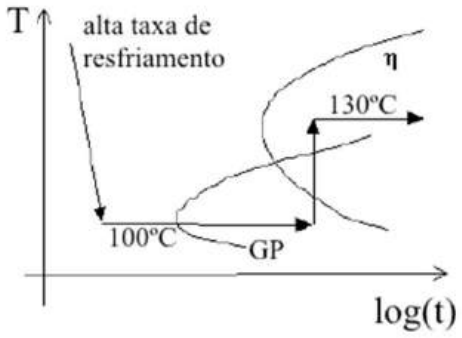
- ✓ Precipitados coerentes: sua forma (geometria) depende do desajuste dos retículos de α e β. Quando o desajuste é pequeno, a forma é dominada pela minimização da energia superficial e os precipitados adotam a forma esférica. Quando o desajuste é grande, a forma é dominada pela minimização da energia de deformação e os precitados têm a forma de discos/placas.

- ✓ Precipitados incoerentes: sua forma (geometria) depende da deformação volumétrica (diferença de volume das fases), pois a deformação de coerência é nula. Quando a deformação volumétrica é pequena, a forma esférica dos precipitados é definida pela minimização da energia superficial. Quando a deformação volumétrica é grande, a forma de disco/placa dos precipitados é definida pela minimização da energia volumétrica.

7.10) Ostwald repening é o coalescimento dos precipitados devido ao superenvelhecimento, quando o tratamento térmico é realizado por um longo tempo. Este fenômeno resulta no amaciamento do material, ou seja, o endurecimento por precipitação deixa de ser eficaz. A força motriz para o coalescimento de precipitados é a redução da área superficial: quando os precipitados crescem a área superficial por unidade de volume diminui.

7.11) A diferença de potencial eletroquímico entre os precipitados e a matriz leva a uma intensa corrosão localizada. O recobrimento com Al puro isola esses sítios de corrosão da vizinhança.

7.12) As lacunas são sítios potenciais de nucleação heterogênea de precipitados, particularmente nas ligas de Al, onde a concentração de lacunas tende a ser alta. Contudo, os contornos de grãos são sumidouros de lacunas (lacunas difundem para os contornos de grãos), de modo que regiões adjacentes aos contornos de grãos são incapazes de nuclear os precipitados, mesmo embora a matriz deva estar saturada com soluto.
Uma alternativa para a formação da zona livre de precipitados está associada à nucleação dos precipitados grosseiros nos contornos de grãos, se a taxa de resfriamento da temperatura de solubilização não for muito alta. Esses precipitados drenam soluto da matriz adjacente e, assim, a zona livre de precipitados surge, com partículas coalescidas nos contornos de grãos.
As zonas livres de precipitados podem ser eliminadas por um tratamento térmico em dois estágios. No primeiro estágio a amostra é resfriada rapidamente até uma baixa temperatura (abaixo da curva solvus das zonas GP), onde a nucleação homogênea torna-se possível devido à alta força motriz. As zonas GP são usadas como núcleos para os precipitados que crescem no segundo estágio a uma temperatura mais alta, onde a taxa de crescimento é maior (Figura abaixo). Para a liga endurecida por envelhecimento Al-6Zn-3Mg, as zonas GP são núcleos para a fase η ($MgZn_2$).



7.13) D=0,01exp(-274000/RT)m^2/s.

$$T = 600^oC = 873K \quad \Rightarrow \quad D = 0,01\exp\left(-\frac{274000}{RT}\right) = 4,03\times10^{-19}\,m^2/s$$

Da equação (7.8):

$$r^2 - r_0^2 = 2Dt\frac{c_C^0 - c_C^\alpha}{c_C^\beta - c_C^\alpha} = 2\times4,03\times10^{-19}\times3600\frac{2-0}{81-0} = 7,16\times10^{-17}$$

Se $r_0 = 0$:

$$r = 8,46\times10^{-9}\,m = 8,46nm$$

7.14) A transformação eutetoide em ligas de Ti (por exemplo: Ti-Cu) envolve a difusão no estado sólido de solutos substitucionais, que difundem a uma taxa muito menor do que a do carbono intersticial difunde no ferro. Consequentemente, é possível evitar a transformação eutetoide nas ligas de Ti resfriando-as rapidamente.

7.15) γ=0,8J/m^2

$$T_E = 361^oC = 634K \quad \Delta T = 81K \quad \Delta H_V = 9,75\times10^8\,J/m^3 \quad \gamma = 0,8J/m^2$$

$$\Delta H_{kg}\frac{\Delta T}{T_E}\lambda\rho = 2\gamma \quad \Rightarrow \quad \Delta H_V = \Delta H_{kg}\rho \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{2T_E\gamma}{\Delta H_V\Delta T} \cong 1,3\times10^{-8}\,m = 13nm$$

7.16)

$$\mu = 25\times10^9\,Pa \quad r_{Al} = 1,43\times10^{-10}\,m \quad r_{Mg} = 1,60\times10^{-10}\,m \quad \Delta G_\varepsilon = 4\mu\delta^2V$$

V = volume do precipitado $\cong$ volume do átomo de Al: $\quad V = \frac{4}{3}\pi r_{Al}^3 = 1,22\times10^{-29}\,m^3$

$$\delta = \frac{a_{Mg} - a_{Al}}{a_{Al}} \approx \frac{r_{Mg} - r_{Al}}{r_{Al}} = 0,119$$

$$\Delta G_\varepsilon = 1,73\times10^{-20}\,J \quad \Rightarrow \quad \Delta G_\varepsilon^M = \Delta G_\varepsilon \times N_o = 10419,4\,J/mol$$

$$\Delta G_\varepsilon^M = 6,5\times10^{22}\,eV/mol$$

7.17) As transformações de precipitação podem ocorrer em temperaturas abaixo daquela correspondente ao limite de solubilidade, enquanto as transformações massivas geralmente ocorrem somente em temperaturas mais baixas. Ou seja, as transformações massivas ocorrem a temperaturas mais baixas do que as transformações de precipitação. Contudo, em baixas temperaturas, a difusão é lenta, especialmente a difusão de longo alcance frequentemente necessária para a precipitação. A transformação massiva apresenta a vantagem de exigir apenas saltos atômicos de curta distância através da interface entre a matriz e o produto. Assim, em determinadas condições, as transformações massivas podem ocorrer a taxas maiores que as transformações de precipitação, mesmo quando apresentam menor força motriz.

Capítulo 8. Transformações difusionais contínuas

8.1) Na decomposição espinodal, as flutuações de composição aumentam exponencialmente com o tempo e existe uma constante de tempo característica, τ, que é inversamente proporcional ao coeficiente de interdifusão: $\tau \propto \tilde{D}^{-1}$. Quanto menor o valor de coeficiente de interdifusão, maior é a constante de tempo, o que facilita a observação da decomposição espinodal. Como nos polímeros as moléculas são grandes, a difusão é lenta, o que facilita observar a decomposição espinodal. Nos metais, a difusão é muito rápida e τ é pequeno, pois os átomos são pequenos, ou seja, a taxa de transformação é alta, o que torna difícil observar a decomposição espinodal.

8.2)

Precipitação	Nucleação e crescimento	Decomposição espinodal
Energia livre de Gibbs	$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_B^2}\right) > 0$	$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_B^2}\right) < 0$
Força motriz	Super-resfriamento	Flutuação de composição
Formação do núcleo?	Sim	Não
Mudança da composição da matriz para a nova fase	Muito grande	Pequena
Mudança da estrutura da matriz para a nova fase	Tipicamente grande	Essencialmente não muda
Sentido de difusão	Descendente	Ascendente
Taxa de transformação	Lenta	Rápida
Distribuição e tamanho dos precipitados	Número pequeno de precipitados grandes	Número grande de precipitados pequenos

8.3)

a) $\Delta G_m = \Omega x_A x_B + RT\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right)$

$$\frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_B} = \Omega\left[\left(1-2x_B\right)\right] + RT\left[\ln x_B - \ln(1-x_B)\right]$$

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_B^2} = -2\Omega + RT\left[\frac{1}{x_B} + \frac{1}{1-x_B}\right] = -2\Omega + \frac{RT}{x_A x_B}$$

No topo da falha de miscibilidade da solução regular: $x_A=x_B=0,5$ (simetria) e $\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_B^2} = 0$:

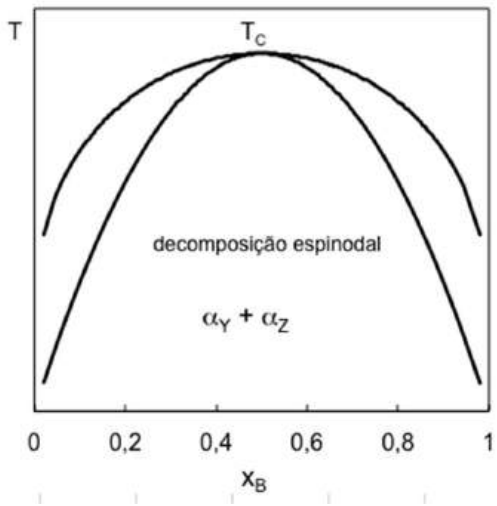
$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_B^2} = 0 = -2\Omega + \frac{RT_C}{0,5 \times 0,5} \quad \Rightarrow \quad T_C = \frac{\Omega}{2R}$$

b) $$\frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_B} = 0 = \Omega\left[\left(1-2x_B\right)\right] + RT\left[\ln x_B - \ln(1-x_B)\right]$$

$$T = \frac{\Omega\left(2x_B - 1\right)}{R \ln \frac{x_B}{1-x_B}} \quad \text{ou} \quad \frac{T}{T_C} = \frac{2\left(2x_B-1\right)}{\ln \frac{x_B}{1-x_B}}$$

c) $\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_B^2} = 0 = -2\Omega + \frac{RT}{x_B(1-x_B)} \quad \Rightarrow \quad T = \frac{2\Omega}{R} x_B(1-x_B) \quad \text{ou} \quad \frac{T}{T_C} = 4x_B(1-x_B)$

d)



8.4)

$$G\left(x_B^0 + \Delta x_B\right) = G\left(x_B^0\right) + \frac{dG}{dx_B}\left(\Delta x_B\right) + \frac{d^2G}{dx_B^2}\frac{\left(\Delta x_B\right)^2}{2}$$

$$G\left(x_B^0 - \Delta x_B\right) = G\left(x_B^0\right) + \frac{dG}{dx_B}\left(-\Delta x_B\right) + \frac{d^2G}{dx_B^2}\frac{\left(-\Delta x_B\right)^2}{2}$$

A energia livre de Gibbs total de uma solução com duas partes de composição $x_B^0 + \Delta x_B$ e $x_B^0 - \Delta x_B$ vale:

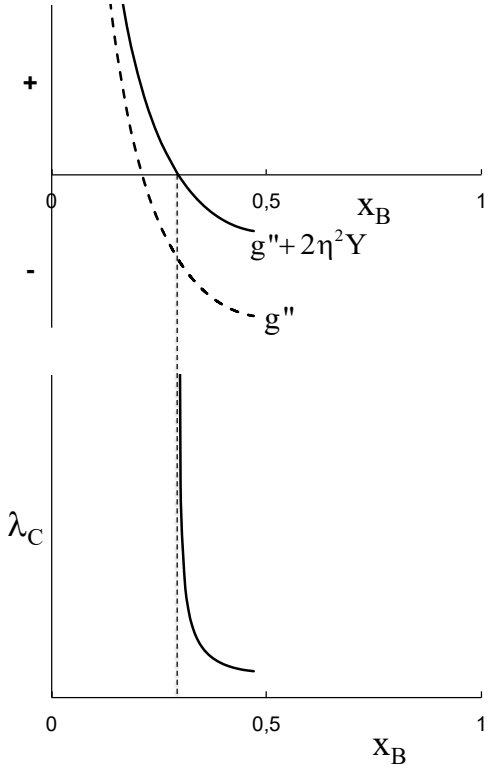
$$\frac{1}{2}G\left(x_B^0 + \Delta x_B\right) + \frac{1}{2}G\left(x_B^0 - \Delta x_B\right) = G\left(x_B^0\right) + \frac{d^2G}{dx_B^2}\frac{\left(\Delta x_B\right)^2}{2}$$

$G\left(x_B^0\right)$ é a energia livre de Gibbs inicial.

A variação da energia libre de Gibbs é a componente química da energia livre de Gibbs para pequenos valores de Δx_B e vale: $\frac{1}{2}\frac{d^2G}{dx_B^2}\left(\Delta x_B\right)^2$

8.5) O comprimento de onda termodinâmico mínimo (crítico) possível para que a decomposição espinodal ocorra vale: $\lambda_C = \left[-\frac{8\pi^2 K}{g'' + 2\eta^2 Y}\right]^{1/2}$

onde $2\eta^2 Y$ é uma constante positiva e $g'' = \frac{d^2 g}{dc_B^2}$ varia com a composição (expressa pela concentração do componente B). Na figura ao lado é representado esquematicamente λ_C em função de x_B, supondo uma solução regular e lembrando que $c_B = x_B/V_M$ (V_M – volume molar). λ_C diminui quando a concentração (fração molar) do soluto aumenta. O comprimento de onda que forma na prática será determinado pela combinação de efeitos termodinâmicos e cinéticos, mas qualitativamente ele variará da mesma maneira que λ_C.



8.6)

a) Falha de miscibilidade está associada com a entalpia de mistura positiva do sistema. Abaixo da temperatura crítica não é possível a mistura dos componentes A e B formando uma

solução homogênea, ou seja, ocorre a separação de fases.

Espinodal químico: dentro da falha de miscibilidade uma solução sólida pode ser metaestável ou instável. Se $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_B^2}\right) < 0$, a separação de fases ocorrerá por decomposição espinodal, sem a necessidade de superar uma barreira de ativação. O limite de metaestabilidade é definido por: $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_B^2}\right) = 0$.

Espinodal coerente está associado a influência da energia de deformação. Ele é definido pela relação: $g'' + 2\eta^2 Y = 0$.

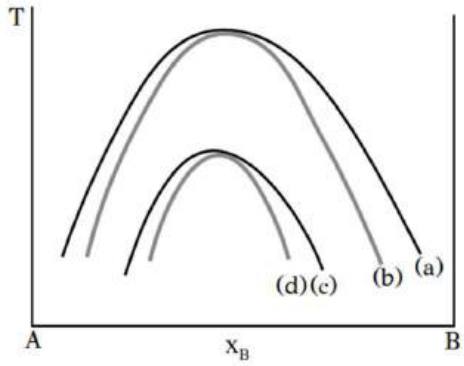


Diagrama de fases esquemático com: a) falha de miscibilidade; b) espinodal químico; c) falha de miscibilidade coerente; d) espinodal coerente.

b) A 2ª lei de Fick estabelece que o gradiente de concentração é responsável pela difusão. Ocorre que na decomposição espinodal não há a existência de um gradiente de concentração espacial. No entanto, observa-se que, quando a separação de fases ocorre a difusão é contrária ao gradiente de concentração (D<0), o que não condiz com a 2ª lei de Fick. Tendo isso em vista, conclui-se que a concentração não pode ser a razão da difusão e, portanto, outra força deve estar presente. A principal força responsável pela difusão negativa é o potencial químico. Portanto, a 2ª lei de Fick precisa ser modificada.

8.7) Relação de Gibbs-Duhem: $x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$

$$x_A + x_B = 1 \quad \Rightarrow \quad dx_A = -dx_B$$

$$x_A d\left[G_A^0 + RT\ln\gamma_A + RT\ln x_A\right] + x_B d\left[G_B^0 + RT\ln\gamma_B + RT\ln x_B\right] = 0$$

$$x_A\left[\frac{d}{dx_A}\left(G_A^0 + RT\ln\gamma_A + RT\ln x_A\right)dx_A\right] + x_B\left[\frac{d}{dx_A}\left(G_A^0 + RT\ln\gamma_B + RT\ln x_B\right)dx_A\right] = 0$$

$$x_A\left[\frac{d\gamma_A/dx_A}{\gamma_A}+\frac{1}{x_A}\right]+x_B\left[\frac{d\gamma_B/dx_A}{\gamma_B}-\frac{1}{x_B}\right]=0 \quad\Rightarrow\quad \frac{d\gamma_A}{\gamma_A}\frac{x_A}{dx_A}+\frac{d\gamma_B}{\gamma_B}\frac{x_B}{dx_A}=0$$

$$\frac{d\gamma_A}{\gamma_A}\frac{x_A}{dx_A}+\frac{d\gamma_B}{\gamma_B}\frac{x_B}{-dx_B}=0 \quad\Rightarrow\quad \frac{d\gamma_A}{\gamma_A}\frac{x_A}{dx_A}=\frac{d\gamma_B}{\gamma_B}\frac{x_B}{dx_B}$$

$$\text{Mas: } c_k=\frac{x_k}{V_M} \quad (V_M-\text{volume molar}) \quad\Rightarrow\quad dx_k=V_M dc_k \quad\Rightarrow\quad \frac{dx_k}{x_k}=\frac{dc_k}{c_k}$$

$$\frac{d\gamma_A}{\gamma_A}\frac{c_A}{dc_A}=\frac{d\gamma_B}{\gamma_B}\frac{c_B}{dc_B} \quad\Rightarrow\quad \frac{d\gamma_A}{\gamma_A}\frac{1}{\frac{dc_A}{c_A}}=\frac{d\gamma_B}{\gamma_B}\frac{1}{\frac{dc_B}{c_B}} \quad\Rightarrow\quad \frac{d\ln\gamma_A}{d\ln c_A}=\frac{d\ln\gamma_B}{d\ln c_B}$$

8.8) $V_M^{Au}=10,2\text{cm}^3/\text{mol}$ $\quad V_M^{Ni}=6,59\text{cm}^3/\text{mol}$

Os átomos de Au são muito maiores que os átomos de Ni $\left(V_M^{Au}>V_M^{Ni}\right)$. Flutuações de composição ocorrerão com altas deformações de coerência. O espinodal de coerência será deslocado para baixas temperaturas por centenas de K.

8.9) O parâmetro de ordem de longo alcance é definido como:

$$\xi=\frac{r_\alpha-x_A}{1-x_A}=\frac{r_\beta-x_B}{1-x_B}$$

onde x_A e x_B são as frações molares de A e B, respectivamente, r_α a fração de sítios de α ocupados pelos átomos certos (átomos A) e r_β a fração de sítios de β ocupados pelos átomos certos (átomos B) em um sistema ordenado.

O parâmetro de ordem de longo alcance pode ser estimado usando a razão entre a intensidade dos picos de difração de raios-X do super-retículo (amostra) e a intensidade dos picos de difração de raios-X fundamentais (padrões):

$$\xi=\frac{\sqrt{\left(I_{100}/I_{110}\right)_{\text{amostra}}}}{\sqrt{\left(I_{100}/I_{110}\right)_{\text{padrão}}}}$$

8.10) Em cristais ordenados os átomos A preferem se ligar aos átomos B: $\Delta H_m<0$. Contudo, a altas temperaturas a energia térmica se torna maior, favorecendo ao desordenamento. O termo entrópico domina a altas temperaturas sobre a energia livre de Gibbs da mistura.

8.11)

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

$$\text{Da equação (8.59):} \quad H = N_o\left(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} + 2\varepsilon_{AB}\right) + N_o\,\xi^2\left(2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}\right)$$

$$\text{Como:}\ \varepsilon = 2\varepsilon_{AB} - \left(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}\right) \quad \Rightarrow \quad H = N_o\left(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} + 2\varepsilon_{AB}\right) + N_o\,\xi^2\varepsilon$$

$$C_P = 2N_o\xi\varepsilon\frac{d\xi}{dT} \qquad T_C = -\frac{2N_o\varepsilon}{R} \quad (\varepsilon < 0) \quad \Rightarrow \quad C_P = -R\,T_C\xi\,\frac{d\xi}{dT}$$

Cálculo de dξ/dT. Da equação (8.65):

$$\ln\left(\frac{1+\xi}{1-\xi}\right) = -\frac{4N_o\xi\varepsilon}{RT} \quad \Rightarrow \quad \ln\frac{1+\xi}{1-\xi} = 2\frac{T_C}{T}\xi \quad \Rightarrow \quad \frac{d\xi/dT}{1+\xi} + \frac{d\xi/dT}{1-\xi} = 2T_C\left(\frac{1}{T}\frac{d\xi}{dT} - \xi\frac{1}{T^2}\right)$$

$$\frac{d\xi}{dT}\frac{1}{1-\xi^2} = \frac{T_C}{T}\left(\frac{d\xi}{dT}\right) - \frac{T_C\xi}{T^2} \quad \Rightarrow \quad \frac{d\xi}{dT}\left(\frac{T_C}{T} - \frac{1}{1-\xi^2}\right) = \frac{T_C\xi}{T^2}$$

$$\xi\frac{d\xi}{dT} = \frac{\dfrac{T_C\xi^2}{T^2}}{\left(\dfrac{T_C}{T} - \dfrac{1}{1-\xi^2}\right)} = \frac{T_C\xi^2\left(1-\xi^2\right)/T}{T_C\left(1-\xi^2\right) - T} = \frac{1}{T}\frac{\xi^2\left(1-\xi^2\right)}{\left(1-\xi^2\right) - T/T_C}$$

$$C_P = -RT_C\frac{1}{T}\frac{\xi^2\left(1-\xi^2\right)}{\left(1-\xi^2\right) - T/T_C} = R\frac{T_C}{T}\frac{\xi^2\left(1-\xi^2\right)}{T/T_C - \left(1-\xi^2\right)}$$

C_P em T_C. Da equação (8.65), aplicando a expansão de Taylor, $\ln(1+x) \approx x - x^2/2 + x^3/3$:

$$\frac{T_C}{T} = \frac{1}{2\xi}\ln\frac{1+\xi}{1-\xi} = \frac{1}{2\xi}\left[\ln\left(1+\xi\right) - \ln\left(1-\xi\right)\right]$$

$$\frac{T_C}{T} = \frac{1}{2\xi}\left(\xi - \frac{\xi^2}{2} + \frac{\xi^3}{3} + \xi + \frac{\xi^2}{2} + \frac{\xi^3}{3}\right) = 1 + \frac{\xi^2}{3} \quad \Rightarrow \quad \frac{T}{T_C} = \frac{3}{3+\xi^2}$$

$$C_P(T \to T_C) = R\frac{3+\xi^2}{3}\frac{\xi^2\left(1-\xi^2\right)}{\dfrac{3}{3+\xi^2} - \left(1-\xi^2\right)} = R\frac{3+\xi^2}{3}\left(3+\xi^2\right)\frac{\left(1-\xi^2\right)}{2+\xi^2}$$

$$T \to T_C \quad \Rightarrow \quad \xi \to 0 \quad \text{e} \quad C_P(T \to T_C) = \frac{3}{2}R$$

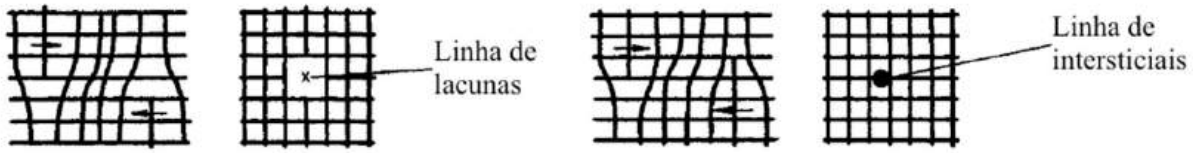
Capítulo 9. Recristalização. Crescimento de grão

9.1) A concentração de defeitos pontuais pode ser aumentada por deformação plástica. O movimento de discordâncias gera defeitos pontuais por dois mecanismos: - movimento não conservativo de degraus (*jogs*); - aniquilação de discordâncias paralelas de sinais opostos produzindo linhas de lacunas e de intersticiais.

- ✓ Degraus são criados pela interseção de discordâncias. Desde que eles podem deslizar

com as discordâncias, eles têm que escalar quando as discordâncias se movem. Em uma discordância em hélice, os degraus são pequenos segmentos tendo a característica de uma discordância em aresta. O plano de deslizamento deste segmento não é compatível com o da discordância. A escalagem (movimento não conservativo) é possível somente pela emissão contínua de lacunas e intersticiais.

- ✓ O segundo mecanismo é mostrado esquematicamente na figura abaixo. Quando as duas discordâncias se cancelam, elas criam uma linha de lacunas ou uma linha de intersticiais, se os planos de deslizamento não coincidem.



9.2) a) Na recuperação existe uma diminuição da energia armazenada sem qualquer mudança óbvia na microestrutura óptica. O excesso de lacunas e intersticiais se esgota, resultando em uma queda na resistividade elétrica, mas com pouca mudança na dureza. Discordâncias tornam-se móveis a uma temperatura mais alta, aniquilando algumas e rearranjando as demais em configurações de mais baixa energia (poligonização).

A recristalização ocorre a uma temperatura mais alta durante a qual novos grãos, relativamente livres de defeitos da deformação, crescem e consomem a microestrutura velha deformada. Tem-se a migração de contornos de alto ângulo.

b) A força motriz para a recristalização é a energia armazenada durante a deformação plástica.

c) A força motriz para o crescimento de grão é a redução da área de contorno de grão por unidade de volume.

d) Os metais Zn, Pb e Sn recristalizam a temperaturas menores que a ambiente. Após a deformação eles recristalizam à temperatura ambiente e, portanto, não encruam.

9.3)

$$t_{rec} = A\exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad \Rightarrow \quad \ln t_{rec} = \ln A + \frac{Q}{RT}$$

$$\ln 4,5 = \ln A + \frac{Q}{873R} \quad \Rightarrow \quad \ln 1 = \ln A + \frac{Q}{973R}$$

$$Q = 106220 J/mol \quad e \quad A = 1,98\times10^{-6} h$$

$$T = 923K \quad \Rightarrow \quad t_{rec} = 2,04h$$

b) Para t_{rec}=16h a temperatura é:

$$\ln 16 = \ln A + \frac{Q}{RT} \quad \Rightarrow \quad T = 803,4K = 530,4^{o}C$$

9.4)

- ✓ A velocidade de migração dos contornos de alto ângulo é muito maior durante a recristalização que durante o crescimento de grão.
- ✓ Durante a recristalização os contornos de alto ângulo migram em sentido oposto ao seu centro de curvatura, enquanto no crescimento de grão a migração dos contornos de alto ângulo ocorre no sentido do centro de curvatura.

9.5) Nas condições de tratamento térmico de recozimento, a queda na resistividade elétrica está associada à eliminação do excesso de lacunas e intersticiais, ou seja, o fio de Cu sofreu apenas recuperação.

9.6)

Forças motrizes:

- ✓ Diminuição da energia dos contornos de grãos (diminuição da área superficial por unidade de volume).

Forças retardadoras:

- ✓ Átomos de soluto
- ✓ Partículas de segunda fase
- ✓ Espessura da amostra
- ✓ Textura cristalográfica.

9.7)

Temperatura (K)	316	361	375	385	392	408
Tempo de recristalização (s)	$2,3x10^6$	$33x10^3$	$10x10^3$	$7x10^3$	$4x10^3$	$1,5x10^3$

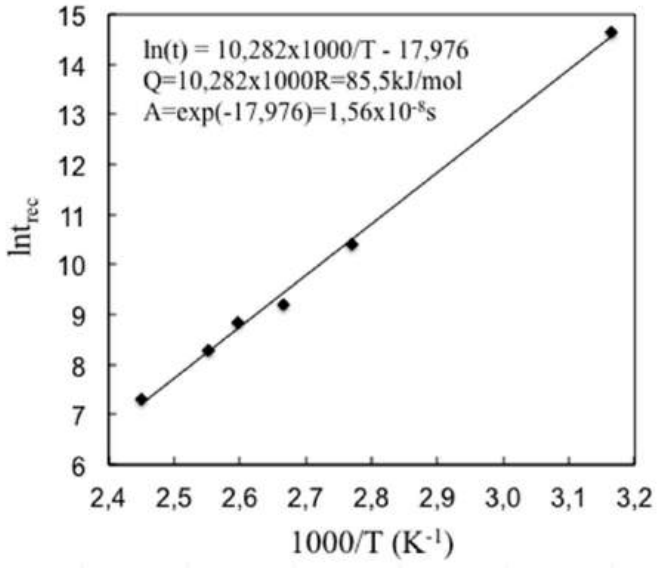
a)

$$t_{rec} = A\exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad \Rightarrow \quad \ln t_{rec} = \ln A + \frac{Q}{1000R}\frac{1000}{T}$$

$$y = a + bx \quad \Rightarrow \quad y = \ln t_{rec} \qquad a = \ln A \quad \Rightarrow \quad A = \exp(a)$$

$$\Rightarrow \quad x = \frac{1000}{T} \quad e \quad Q = 1000R \times b$$

$$b = 10,282 \quad \Rightarrow \quad Q = 85,5kJ/mol$$

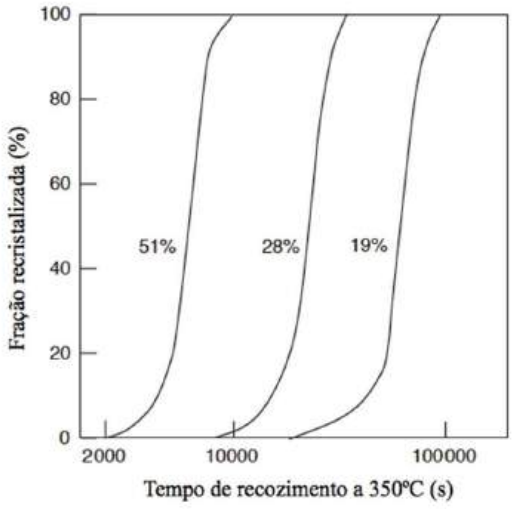


b) t_{rec}=1h=3600s

$$3600 = 1{,}56\text{x}10^{-8}\exp\left(\frac{85500}{8{,}314\times T}\right) \quad \Rightarrow \quad T \approx 393\text{K} = 120^{\circ}\text{C}$$

c) T=380K $t_{rec}\approx$8828s

d) $\varepsilon_2<\varepsilon_1$: se a redução de espessura diminui, o tempo para completar a recristalização a 380K será maior. Uma menor deformação a frio diminui a quantidade de energia armazenada, o que resulta em tempos maiores de recozimento.



9.8) A recuperação é um processo que ocorre por vários mecanismos em uma ampla faixa de temperatura a partir de $0{,}2T_F$ (temperatura de fusão absoluta). A recristalização, por outro lado, ocorre geralmente na faixa de temperatura de 0,3 a $0{,}6T_F$. Quando o metal é aquecido lentamente, ele permanece por mais tempo em baixas temperaturas, onde ocorre a

recuperação. Consequentemente, a força motriz para a recristalização é reduzida pela diminuição da quantidade de defeitos cristalinos e pelo rearranjo das discordâncias, atrasando a recristalização. Assim, quando menor a taxa de aquecimento, maior será o tempo de recristalização, ou seja, a recristalização é mais lenta.

9.9)

a) $\bar{D}^2 = D_0^2 + k\,t$

$0{,}039^2 = D_0^2 + 30\,k \quad \Rightarrow \quad 0{,}066^2 = D_0^2 + 90\,k$

$k = 4{,}73 \times 10^{-5}\,\text{min}^{-1}$ e $D_0 = 0{,}01\text{mm}$

b) $t = 150\,\text{min} \quad \Rightarrow \quad \bar{D} = 0{,}085\text{mm}$

9.10) O crescimento de grão anormal ou recristalização secundária é possível quando ocorre a inibição ao crescimento de grão. Os fatores que podem efetivamente restringir o crescimento de grão são: - presença de partículas de segunda fase; - presença de forte textura cristalográfica; - limitação devido à espessura da amostra.

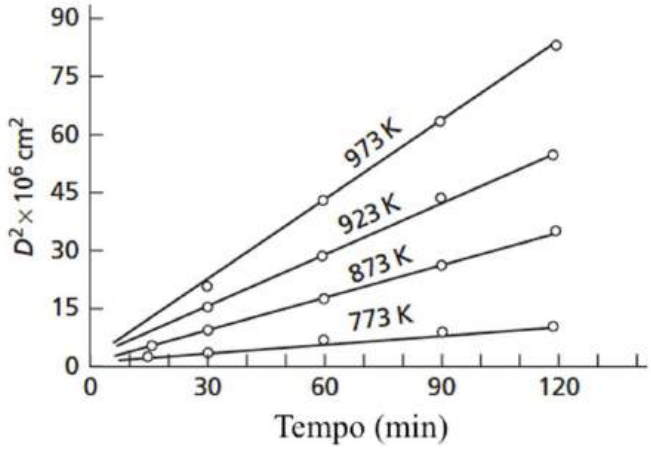
9.11)

$f = 0{,}01 \quad d = 1 \times 10^{-6}\,\text{m} \Rightarrow r = 5 \times 10^{-7}\,\text{m}$

$$D_{lim} = \frac{4\,r}{3\,f} = 6{,}7 \times 10^{-5}\,\text{m} = 66{,}7\mu\text{m}$$

9.12) A força motriz para o crescimento de grão é a redução da energia associada aos contornos de grãos. Em princípio, o processo continua até que todas as interfaces sejam eliminadas e o material policristalino se transforma em um monocristal e o equilíbrio do material pode ser alcançado. Ocorre que, o aumento do tamanho de grão automaticamente reduz a força motriz para posterior crescimento. Portanto, a velocidade de crescimento diminui e torna-se efetivamente zero quando a área por unidade de volume dos contornos de grãos não é extensa o suficiente para fornecer uma força motriz para sustentar o crescimento de grão naquela temperatura de recozimento. Assim, a estrutura metaestável de policristal deve manter-se e o sistema é estável a pequenas variações de forma e área superficial.

9.13)



Crescimento isotérmico para o latão α (10%W de Zn – 90%W de Cu), em que o quadrado do diâmetro do grão, D^2, varia linearmente com o tempo.

$D_0 = 20\times10^{-6}\,m \quad \gamma = 0,5 J/m^2 \quad P = -0,01 J/h = -2,78\times10^{-6} J/s$

$V = 1\times10^{-6}\,m^3 \qquad T = 973K \qquad \frac{A_{cg}}{V_g} = \frac{2}{D} \qquad D^2 = D_0^2 + k\,t$

Do gráfico (usando aplicativo Engauge Digitizer):

$$k = \frac{D_2^2 - D_1^2}{t_2 - t_1} = \frac{74,58 - 12,91}{107,4 - 15,81} = 0,67\times10^{-6}\,\frac{cm^2}{min} = 1,12\times10^{-12}\,\frac{m^2}{s}$$

Energia liberada com o crescimento de grão:

$E = A_{cg} N \gamma \quad N$ – número de grãos $\quad V$ – volume da amostra $\quad V_g$ – volume do grão

$$E = \frac{2V_g}{D} N\gamma = \frac{2V_g}{D}\frac{V}{V_g}\gamma = \frac{2V\gamma}{D} = \frac{10^{-6}}{D}$$

$$P = \frac{dE}{dt} \Rightarrow -2,78\times10^{-6} = -\frac{10^{-6}}{D^2}\frac{dD}{dt} \Rightarrow \frac{1}{D^2}\frac{dD}{dt} = 2,78$$

$$D^2 = D_0^2 + k\,t \Rightarrow 2D\frac{dD}{dt} = k \Rightarrow \frac{dD}{dt} = \frac{k}{2D}$$

$$\frac{k}{2}\frac{1}{D^3} = 2,78 \Rightarrow D = 5,87\times10^{-5}\,m = 58,7\,\mu m$$

9.14) a) Para verificar se os dados podem ser representados pela equação de Arrhenius, faz-se o gráfico do logaritmo do tempo para 50% de fração recristalizada em função do inverso da temperatura de recozimento: $\ln(t_{0,5})$ em função de 1/T. Se houver uma relação linear entre essas grandezas, os dados podem ser representados pela equação de Arrhenius.

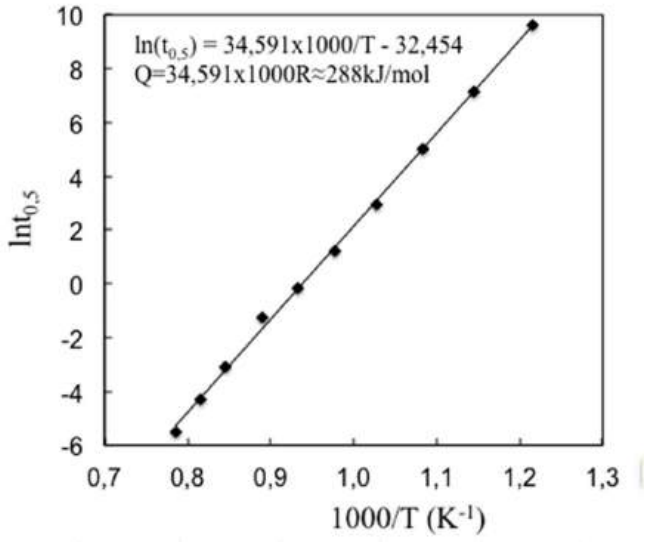
Os dados foram obtidos do gráfico usando o "Engauge Digitizer".

$t_{0,5}$(s)	T (ºC)	$t_{0,5}$(s)	T (ºC)
0,0041	1000	3,307	750
0,0135	952	18,9	700
0,0462	911	151,9	650
0,282	850	1263,6	600
0,843	800	15308	550

b)

$$t_{0,5} = A\exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad \Rightarrow \quad \ln t_{0,5} = \ln A + \frac{Q}{RT} \quad \Rightarrow \quad \ln t_{0,5} = \ln A + \frac{Q}{1000R}\frac{1000}{T} = a + b\frac{1000}{T}$$

$$b = 34,59 \quad \Rightarrow \quad Q \approx 288 kJ/mol$$



c) A energia de ativação para a recristalização (288kJ/mol) é maior que a energia de ativação para a autodifusão do Fe (240kJ/mol). Embora esta análise possa ser de uso prático, a energia de ativação obtida no experimento não é fácil de interpretar, pois ela se refere à transformação como um todo.

9.15) $I=3,72x10^{13}\exp(-288000/RT)$; $v_c=1,7x10^{11}\exp(-305000/RT)$

a)

$$T = 740^oC = 1013K$$

$$I_1 = 3,72\times10^{13}\exp\left(-\frac{288000}{1013\times8,314}\right) = 0,052 \quad v_{C1} = 1,7\times10^{11}\exp\left(-\frac{305000}{1013\times8,314}\right) = 3,18\times10^{-5}$$

$$T = 800^oC = 1073K$$

$$I_2 = 3,72\times10^{13}\exp\left(-\frac{288000}{1073\times8,314}\right) = 0,352 \quad v_{C2} = 1,7\times10^{11}\exp\left(-\frac{305000}{1073\times8,314}\right) = 2,41\times10^{-4}$$

$$d = C\left(\frac{v_C}{I}\right)^{1/4} \quad \Rightarrow \quad \frac{d_1}{d_2} = \left(\frac{v_{C1}}{I_1}\right)^{1/4}\left(\frac{I_2}{v_{C2}}\right)^{1/4} = 0,97$$

O tamanho de grão será menor no recozimento a 740ºC.

b) O tamanho de grão não é afetado significativamente pela temperatura, visto que $d_1 \approx d_2$.

c) $\Delta d = \frac{d_2 - d_1}{d_1} \times 100 = \left(\frac{d_2}{d_1} - 1\right) \times 100 \approx 2{,}9\%$

9.16) Quanto maior a quantidade de deformação a frio, maior é a energia armazenada e menor é a temperatura de recristalização, considerando o tempo de recozimento de 1h. A amostra B terá mais baixa temperatura de recristalização.

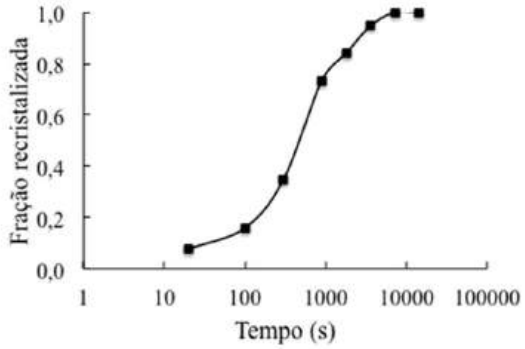
9.17)

f- Fração recristalizada; $H_{f=0}$ – dureza da amostra encruada; H_f – dureza da amostra para uma dada fração recristalizada; $H_{f=100}$ – dureza da amostra completamente recristalizada.

$H_{f=0}$=295; $H_{f=100}$=163

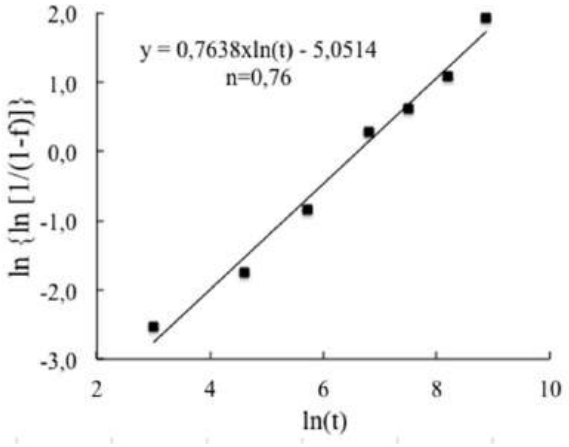
$$f = \frac{H_{f=0} - H_f}{H_{f=0} - H_{f=100}}$$

t(s)	HV	f
0	295	
20	285	0,08
100	274	0,16
300	249	0,35
900	198	0,73
1800	184	0,84
3600	170	0,95
7200	163	1,00
14400	163	1,00



$$f = 1 - \exp\left(-k\,t^n\right) \quad \Rightarrow \quad \ln(1-f) = -k\,t^n \quad \Rightarrow \quad \ln\left(\frac{1}{1-f}\right) = k\,t^n$$

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-f}\right)\right] = \ln k + n \ln t \quad \Rightarrow \quad y = a + n \times \ln t \quad \Rightarrow \quad n = 0{,}76$$



Capítulo 10. Transformações Martensíticas

10.1) O diagrama de fases Fe-Fe_3C é um diagrama de equilíbrio, ou seja, as fases presentes no diagrama são as fases de equilíbrio. A martensita é uma fase metaestável, portanto não aparece no diagrama de fases Fe-Fe_3C.

O aço com 0,8% em peso de C deve ser austenitizado (fase austenita), isto é, aquecido a uma temperatura acima da temperatura eutetoide (por exemplo: 800ºC), mantido nessa temperatura por um tempo suficiente para a homogeneização da austenita, seguido de têmpera até uma temperatura subzero; se resfriado até a temperatura de 0ºC, a microestrutura terá austenita retida. Assim, à temperatura ambiente a microestrutura será completamente martensítica.

10.2) $M_S(^oC) = 561 - 474 \times \%W_C - 33 \times \%W_{Mn} - 17 \times \%W_{Ni} - 17 \times \%W_{Cr} - 21 \times \%W_{Mo}$

Aço com 0,8%W_C : M_S=561-474x0,8=181,8ºC

Aço 4340: M_S=285,2ºC

Os elementos de liga substitucionais reduzem a temperatura M_S, mas o efeito preponderante é a concentração de carbono (soluto intersticial), visto que o coeficiente da %W_C é igual a 474, muito maior que os coeficientes dos elementos substitucionais.

Os valores da temperatura de início de formação da martensita obtidos pela equação de Steven-Haynes difere de ≈40ºC dos valores experimentais, mas a equação permite estimar o valor de M_S. A mesma análise se aplica às demais equações disponíveis na literatura.

10.3) A transformação martensítica é adifusional porque:

- ✓ a composição química da martensita é idêntica à da fase matriz (austenita), uma condição necessária, mas não suficiente;
- ✓ a martensita pode crescer a velocidades muito altas, como ≈1100m/s nos aços, uma

velocidade de crescimento que é muito superior à velocidade de difusão do carbono;

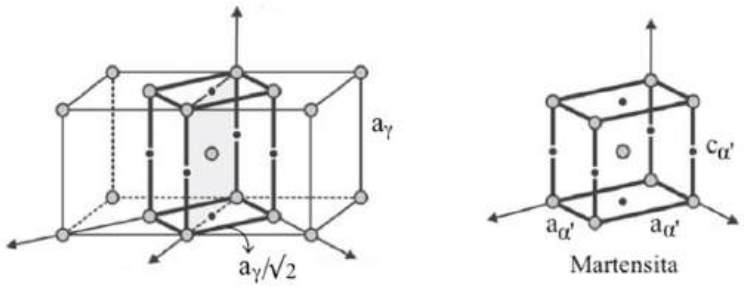
- ✓ a martensita pode crescer a temperaturas tão baixas como 4K, onde a difusão é inconcebível durante o tempo do experimento.

10.4) - A transformação martensítica é alcançada por uma deformação da estrutura do cristal matriz. A transformação martensítica leva a uma deformação de forma que pode ser detectada pelo polimento da fase matriz antes da transformação. A deformação de forma leva a uma inclinação na superfície que pode ser medida usando microscopia de força atômica.

- A transformação martensítica é adifusional, o que implica que a composição química da martensita deve ser a mesma da matriz. A composição química pode ser determinada por análise química, espectrometria etc.

- A interface entre a martensita e a fase matriz deve ser glíssil, isto é, deve ser capaz de se mover sem difusão. O caráter glíssil pode ser estabelecido por microscopia eletrônica de transmissão, onde os vetores de Burgers das discordâncias interfaciais são medidos e não estão no plano da interface, exceto se as discordâncias são do tipo hélice.

10.5) O mecanismo da transformação martensítica proposto por Bain consiste em uma contração da célula unitária de aproximadamente 17% ao longo da direção $[001]_\gamma$ (direção c da célula da martensita) e uma expansão de cerca de 12% nas direções $[1\bar{1}0]_\gamma$ e $[110]_\gamma$. A deformação de Bain mantém a correspondência atômica: a cada átomo da austenita pode-se associar um átomo da martensita.



$a_\alpha \approx a_{\alpha'} \quad \Rightarrow \quad c_{\alpha'} = 1{,}1\,a_{\alpha'} = 3{,}146\text{Å}$

Movimento vertical de átomos: $\Delta c = a_\gamma - c_{\alpha'} = 0{,}414\text{Å}$ (contração)

Movimento horizontal de átomos: $\Delta a = \frac{a_\gamma}{\sqrt{2}} - a_{\alpha'} = -0{,}343\text{Å}$ (expansão)

Máximo movimento: $\Delta z = \sqrt{(\Delta c)^2 + (\Delta a)^2} \approx 0{,}54\text{Å}$

10.6) a) O plano de hábito da martensita pode mudar com o teor de C e Ni nas ligas Fe-C e Fe-Ni, respectivamente. Isso pode ser explicado considerando a natureza e o método de formação da martensita, que depende da composição da liga.

- ✓ Em aços de baixo carbono, a temperatura M_S é alta e a martensita se forma com uma morfologia de ripas, crescendo ao longo do plano {111}. O crescimento ocorre pela nucleação e deslizamento de discordâncias. Contudo, quando o teor de C aumenta, a morfologia muda para placa, com um alto grau de maclação. A temperatura M_S diminui com o aumento do teor de C, o que significa que a austenita não é uniformemente eliminada, como no caso da martensita em ripas. No caso das placas de martensita, a sua formação ocorre pelo mecanismo de explosão e esse fator contribui para o fato do plano de hábito mudar para {225} e quando o teor de C é ainda mais alto o plano de hábito muda para {259}.
- ✓ Similar argumentos podem ser usados para explicar as mudanças no plano de hábito com o teor de Ni nas ligas Fe-Ni. O Ni age de forma similar ao C, abaixando a temperatura M_S, influenciando a morfologia da martensita e a quantidade de austenita retida.

b) A quantidade de austenita retida é influenciada pelos teores de C e Ni. Quanto maior os teores de C e Ni, maior é a quantidade de austenita retida. A quantidade de austenita retida é também influenciada pela temperatura de austenitização, desde que ela influencia a quantidade de carbonetos de Fe dissolvidos. A taxa de resfriamento é também importante: uma têmpera em óleo resultará em mais austenita retida do que uma têmpera em água.

10.7) Supondo que o crescimento das placas de martensita ocorra até ela encontrar um contorno de grão austenítico, o comprimento das placas é igual ao tamanho de grão austenítico. Considerando que a força motriz é usada na energia de deformação e como μ é dado em Pa(J/m^3):

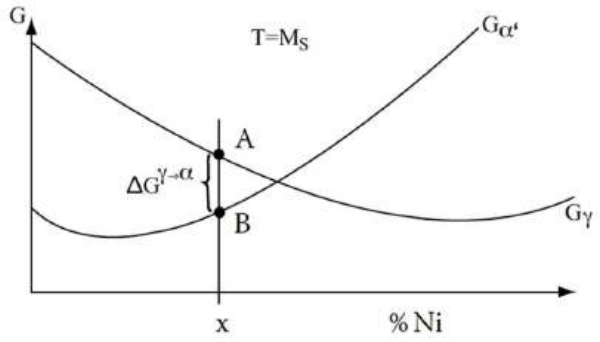
$$E = \frac{\Delta G^{\gamma\rightarrow\alpha'}}{V_M} = \frac{1000}{7\times10^{-6}} = 1,43\times10^{8}\,J/m^3$$

$$c = \frac{E\times r}{\mu\left(s^2+\delta^2\right)} = \frac{1,43\times10^{8}}{5\times10^{10}\left(0,25^2+0,05^2\right)}r = 0,044\,r$$

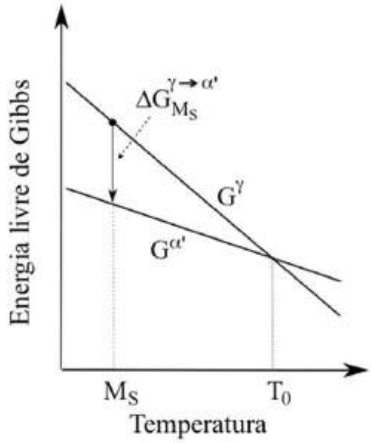
$$r = 30\mu m \quad \Rightarrow \quad c = 1,32\mu m$$

$$r = 100\mu m \quad \Rightarrow \quad c = 4,4\mu m$$

10.8) a) Na temperatura M_S, a curva da energia livre de Gibbs da austenita (γ) está acima da martensita (α'), portanto a austenita é termodinamicamente instável e existe força motriz para a transformação martensítica. M_S é a máxima temperatura para a qual a força motriz é suficiente para causar a transformação martensítica.



b) $T=M_S$; M_S é a máxima temperatura para qual a força motriz é suficiente para causar a transformação martensítica.



Na temperatura T_0:

$$\Delta G^{\gamma\rightarrow\alpha'} = \Delta H^{\gamma\rightarrow\alpha'} - T_0 \Delta S^{\gamma\rightarrow\alpha'} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S^{\gamma\rightarrow\alpha'} = \frac{\Delta H^{\gamma\rightarrow\alpha'}}{T_0}$$

Para pequenos super-resfriamentos $\Delta H^{\gamma\rightarrow\alpha'}$ e $\Delta S^{\gamma\rightarrow\alpha'}$ são considerados independentes da temperatura:

$$\Delta G^{\gamma\rightarrow\alpha'} = \Delta H^{\gamma\rightarrow\alpha'} - M_S \frac{\Delta H^{\gamma\rightarrow\alpha'}}{T_0} = \Delta H^{\gamma\rightarrow\alpha'} \frac{T_0 - M_S}{T_0}$$

c) A força motriz para a transformação martensítica é proporcional ao sub-resfriamento $T_0 - M_S$, onde T_0 é a temperatura na qual $G^\gamma = G^\alpha$. No sistema Fe-C, ambas as temperaturas, T_0 e M_S, diminuem linearmente com o aumento do teor de carbono, à mesma taxa. Assim, a diferença T_0-M_S fica constante para diferentes teores de carbono, o que significa que a força motriz fica constante.

10.9)

$$\Delta G = -\frac{4\pi}{3} r^2 c \left|\Delta G_V\right| + \frac{4\pi}{3} r c^2 A + 2\pi r^2 \gamma$$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = -\frac{8\pi}{3} r^* c^* \left|\Delta G_V\right| + \frac{4\pi}{3} c^{*2} A + 4\pi r^* \gamma = 0 \quad \Rightarrow \quad -2 r^* c^* \left|\Delta G_V\right| + c^{*2} A + 3 r^* \gamma = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial c} = -\frac{4\pi}{3} r^{*2} \left|\Delta G_V\right| + \frac{8\pi}{3} c^* r^* A = 0 \quad \Rightarrow \quad -r^* \left|\Delta G_V\right| + 2 c^* A = 0 \quad \Rightarrow \quad r^* = \frac{2 c^* A}{\left|\Delta G_V\right|} \quad (2)$$

$$(2) \text{ em } (1): \quad -2\frac{2 c^* A}{\left|\Delta G_V\right|} c^* \left|\Delta G_V\right| + c^{*2} A + 3\frac{2 c^* A}{\left|\Delta G_V\right|}\gamma = 0 \quad \Rightarrow \quad -4 c^{*2} + c^{*2} + \frac{6 c^*}{\left|\Delta G_V\right|}\gamma = 0$$

$$c^* = \frac{2\gamma}{\left|\Delta G_V\right|} \quad (3) \qquad (3) \text{ em } (1): \quad r^* = \frac{4\gamma A}{\left|\Delta G_V\right|^2}$$

$$\Delta G^* = -\frac{4\pi}{3}\left(\frac{4\gamma A}{\left|\Delta G_V\right|^2}\right)^2 \frac{2\gamma}{\left|\Delta G_V\right|}\left|\Delta G_V\right| + \frac{4\pi}{3}\frac{4\gamma A}{\left|\Delta G_V\right|^2}\left(\frac{2\gamma}{\left|\Delta G_V\right|}\right)^2 A + 2\pi\left(\frac{4\gamma A}{\left|\Delta G_V\right|^2}\right)^2 \gamma$$

$$\Delta G^* = \frac{32\pi}{3}\frac{\gamma^3 A^2}{\left|\Delta G_V\right|^4}$$

$$r^* = \frac{4\gamma A}{\left|\Delta G_V\right|^2} \approx 6{,}7 \times 10^{-9}\,\text{m} = 6{,}7\,\text{nm} \quad \text{e} \quad c^* = \frac{2\gamma}{\left|\Delta G_V\right|} \approx 2 \times 10^{-10}\,\text{m} = 0{,}2\,\text{nm}$$

$$\Delta G^* = \frac{32\pi}{3}\frac{\gamma^3 A^2}{\left|\Delta G_V\right|^4} \approx 1{,}7 \times 10^{-18}\,\text{J} = 10{,}5\,\text{eV} \quad \text{e} \quad T = 700\,\text{K} \quad \Rightarrow \quad k_B T = 9{,}7 \times 10^{-21} \approx 0{,}06\,\text{eV}$$

$k_B T << \Delta G^*$: O resultado indica que a nucleação homogênea da martensita, por flutuações térmicas, não é possível. Existem evidências de que a nucleação da martensita ocorre heterogeneamente. Discordâncias são sítios preferenciais e é bem conhecido que a deformação a frio aumenta a temperatura a temperatura M_S.

10.10) A maclação mecânica (maclas de deformação) é uma maneira alternativa de deformação plástica. Ela ocorre em situações em que a deformação plástica por deslizamento de planos torna-se difícil, tais como: em materiais com estrutura cristalina que apresenta poucos sistemas de deslizamento (HC e CCC) ou durante a deformação a baixas temperaturas ou em altas taxas de deformação. A maclação mecânica é uma deformação que envolve o movimento coordenado de átomos, que leva a uma reorientação de parte de um cristal. As maclas mecânicas são lenticulares com extremidades agudas para minimizar a energia de deformação. Observa-se um relevo da superfície na maclação mecânica, mas não há mudança da estrutura cristalina.

As maclas de recozimento crescem pelo mecanismo reconstrutivo de uma microestrutura deformada, especialmente em metais CFC (latão alfa, Cu, Ni e aço inoxidável austenítico), e quanto maior o grau de deformação maior é a probabilidade de formação de maclas de recozimento. O número de maclas de recozimento aumenta à medida que os grãos vão se recristalizando, mas diminuem à medida que o grão recristalizado cresce. A forma da maclas de recozimento é governada pela minimização da energia interfacial; elas são facetadas por interfaces coerentes. Não há mudança de forma, nem deformação por cisalhamento, nem mudança de estrutura cristalina.

A transformação martensítica ocorre pelo movimento cooperativo de átomos, com mudança de forma por deformação de plano invariante (deformação por cisalhamento e dilatação), ocorre mudança de densidade e de estrutura cristalina, e as placas de martensita têm morfologia lenticular.

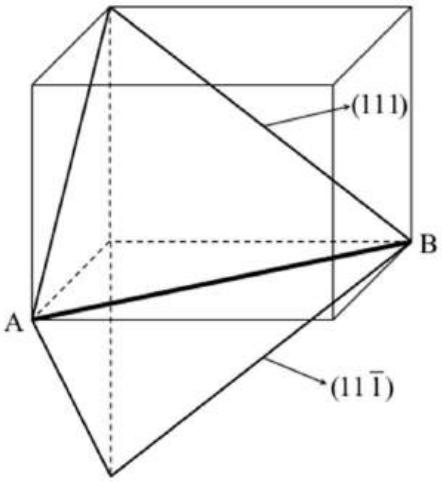
	Recozimento	Maclação mecânica	Martensita
Mudança de forma	Não	Sim	Sim
Deformação por cisalhamento	----	$1/\sqrt{2}$	≈0,26
Deformação por dilatação	----	----	≈0,03 no aço
Mudança de densidade	----	----	Sim
Mudança de estrutura cristalina	----	----	Sim

10.11) a) O efeito memória de forma não é perfeitamente reversível (mecanicamente), pois alguns defeitos são criados em cada ciclo. Isso significa que a densidade de defeitos aumenta com o número de ciclos, de modo que as interfaces são impedidas de movimento reversível.

b) Quando um elemento com memória de forma é deformado, a deformação é acompanhada pelo crescimento de certas orientações de martensita relativas umas às outras. A deformação reversível é exaurida quando o elemento é inteiramente convertido em um conjunto de orientações. Qualquer deformação posterior é ordinariamente escoamento plástico e comprometerá o efeito.

10.12) A combinação de duas deformações de planos invariantes é equivalente a uma deformação de linha invariante, com a linha invariante na interseção dos dois planos invariantes.

$$\text{Linha invariante:} \quad AB \Rightarrow A \equiv (1,0,0) \quad B \equiv (0,1,0) \quad AB \equiv (-1,1,0) \Rightarrow AB \equiv \left[\bar{1}\,1\,0\right]$$



10.13) A fase matriz é frequentemente um policristal. Muitos grãos com diferentes orientações existem em um material policristalino. Isso causará efeitos restritivos para os contornos de grãos. Se um grão particular quer mudar sua forma, então os grãos vizinhos inibem essa mudança de forma em grande extensão. Mesmo se fase matriz é um monocristal, nenhuma mudança de forma macroscópica ocorrerá, devido a formação de variantes de martensita.

10.14) Se a interface tem mais que um conjunto de discordâncias, elas podem interferir umas com as outras formando degraus, tornando a interface não glíssil.
As discordâncias devem estar ao longo da linha invariante, porque não existe distorção ao longo dessa linha. Se existe qualquer distorção ao longo da linha de discordância, essa distorção teria que ser acomodada por outro conjunto de discordâncias.

Capítulo 11. Transformações de Fases em Aços

11.1) t=10s %W - % em peso

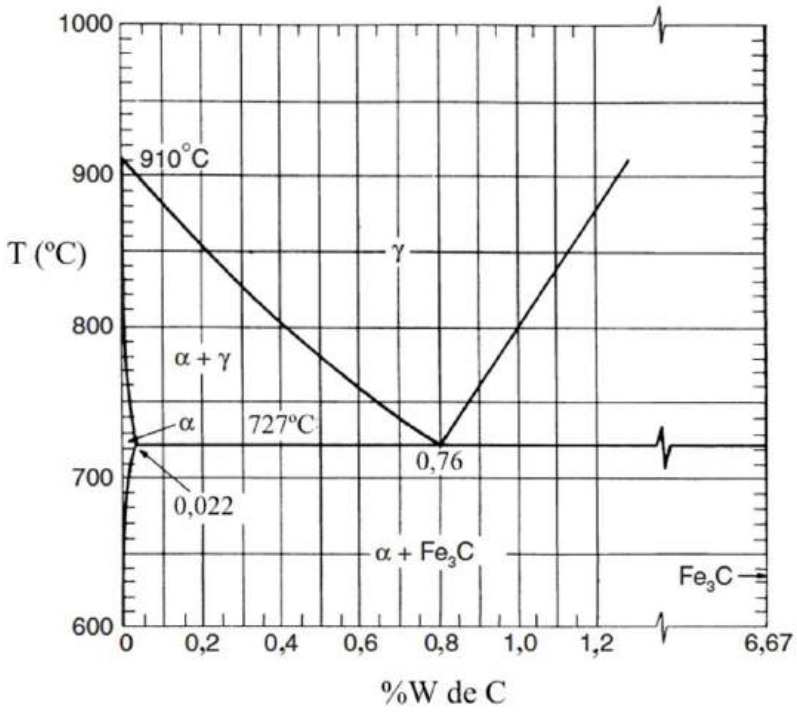
$c_0 = 0,4\%W \quad x = 2\times10^{-6}\,m$

Diagrama $Fe-Fe_3C$: $T = 730^oC \Rightarrow c_\gamma^{\gamma\alpha} \approx 0,76\% \quad e \quad c_\alpha^{\alpha\gamma} \approx 0,02\%$

$$x = \frac{\left(c_\gamma^{\gamma\alpha} - c_0\right)}{\sqrt{\left(c_0 - c_\alpha^{\alpha\gamma}\right)\left(c_\gamma^{\gamma\alpha} - c_\alpha^{\alpha\gamma}\right)}}\sqrt{D_C^\gamma\, t} \quad \Rightarrow \quad 2\times10^{-6} = \frac{\left(0,76-0,4\right)}{\sqrt{\left(0,4-0,02\right)\left(0,76-0,02\right)}}\sqrt{10D_C^\gamma}$$

$D_C^\gamma = 8,6\times10^{-13}\,m^2s$

11.2) a) Do diagrama Fe-Fe_3C: T≈860ºC



b) Microconstituinte primário ou proeutetoide: cementita=Fe_3C=θ.

c) T=728ºC %W - % em peso

Fases presentes: γ (c_γ=0,76%W_C) e cementita primária (c_θ=6,67%W_C)

$$f_\theta^{pro} = \frac{c_0 - c_\gamma}{c_\theta - c_\gamma} \approx 0,07 \quad \text{e} \quad f_\gamma = 1 - f_\theta \approx 0,93$$

d) T=726ºC

Fases presentes: α (c_α=0,022%W_C) e θ (c_θ=6,67%W_C)

$$f_\theta = \frac{c_0 - c_\alpha}{c_\theta - c_\alpha} \approx 0,17 \quad \text{e} \quad f_\alpha = 1 - f_\theta \approx 0,83$$

e) T=726ºC

Microconstituintes presentes: perlita (c_P=0,76%W_C) e cementita primária (c_θ=6,67%W_C)

$$f_\theta^{pro} \approx 0,07 \quad \text{e} \quad f_P = f_\gamma(728^\circ C) \approx 0,93$$

11.3) a) Temperatura ambiente: $c_\alpha \approx 0$ e c_θ=6,67%W_C

$$f_\theta = 0,08 = \frac{c_0 - c_\alpha}{c_\theta - c_\alpha} = \frac{c_0}{6,67} \quad \Rightarrow \quad c_0 = 0,53\%W \quad \Rightarrow \quad \text{O aço é hipoeutetoide.}$$

b) a) Temperatura ambiente: $c_\alpha \approx 0$ e c_θ=6,67%W_C

$$f_\theta = 0,18 = \frac{c_0 - c_\alpha}{c_\theta - c_\alpha} = \frac{c_0}{6,67} \quad \Rightarrow \quad c_0 = 1,2\%W \quad \Rightarrow \quad \text{O aço é hipereutetoide.}$$

11.4) Do diagrama Fe-Fe_3C (exercício 11.2): austenita com 0,5% peso de C ($\%W_C$) corresponde a uma temperatura de austenitização de ≈780ºC.

T=780ºC: $c_\alpha \approx 0{,}01\%W_C$ e $c_\gamma = 0{,}5\%W_C$

$$f_\gamma = 0{,}4 = \frac{c_0 - c_\alpha}{c_\gamma - c_\alpha} = \frac{c_0 - 0{,}01}{0{,}5 - 0{,}01} \quad \Rightarrow \quad c_0 = 0{,}2\%W$$

11.5) A ferrita presente na microestrutura se encontra como ferrita primária e ferrita eutetoide (ferrita formando a perlita).

$$f_\alpha = 0{,}86 = \frac{c_\theta - c_0}{c_\theta - c_\alpha} = \frac{6{,}67 - c_0}{6{,}67 - 0} \quad \Rightarrow \quad c_0 = 0{,}93\%W$$

A quantidade de perlita é calculada na temperatura eutetoide (a austenita com 0,76% em peso de C se transforma em perlita):

$$f_P = \frac{c_\theta - c_0}{c_\theta - c_\gamma} = \frac{6{,}67 - 0{,}93}{6{,}67 - 0{,}76} = 0{,}971 \quad \Rightarrow \quad f_P = 97{,}1\%$$

A quantidade de perlita para o aço com 0,93% em peso de C é 97,1%, ou seja, é possível ter uma liga Fe-C com as quantidades citadas.

11.6)

Temperatura (ºC)	1100	1000	900	800	727
$\%W_C$	1,92	1,55	1,22	0,94	0,76

a)

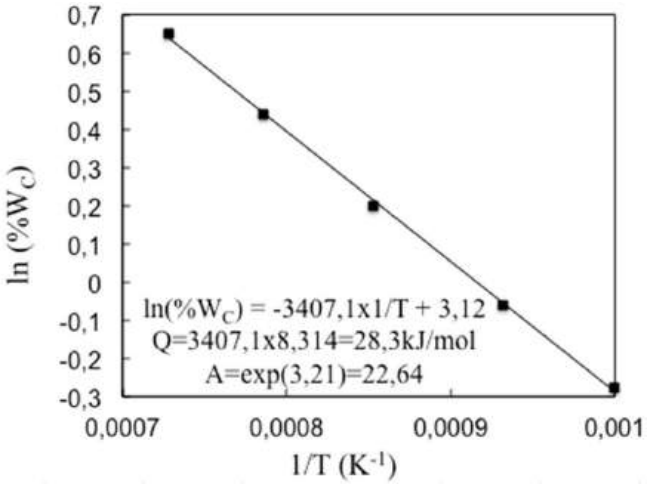
$$\%W_C = A\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

$$\ln(\%W_C) = \ln A - \frac{Q}{R}\frac{1}{T}$$

$$\frac{Q}{R} = 3407{,}1 \quad \Rightarrow \quad Q = 28{,}3\text{kJ/mol}$$

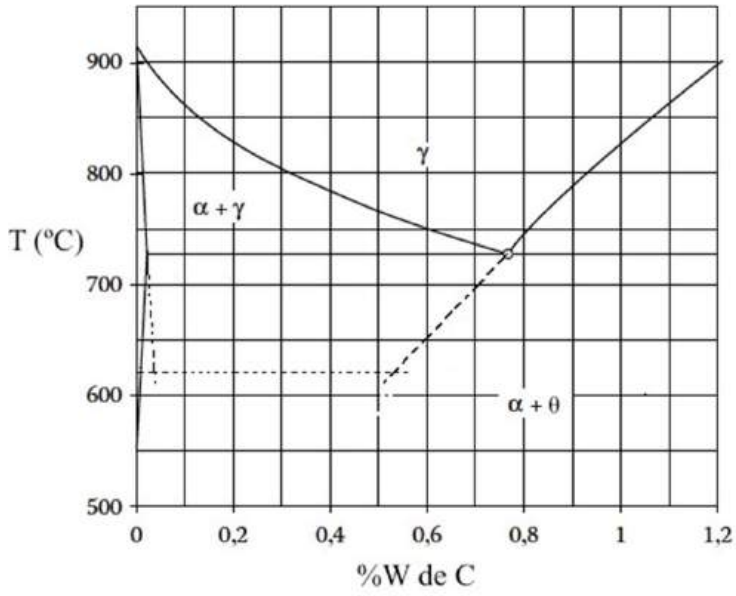
$$A = 22{,}64\%W$$

$$T = 620^\circ C = 893K \quad \Rightarrow \quad \%W_C = 0{,}52$$



b) $\%W_C^0 = 0{,}22$. Usando a figura abaixo:

$$f_\alpha^{pro} = \frac{\%W_C^\gamma - \%W_C^0}{\%W_C^\gamma - \%W_C^\alpha} \approx \frac{0{,}52 - 0{,}22}{0{,}52 - 0{,}04} \approx 0{,}64\,(64\%)$$



11.7) a) Composição da perlita: c_P=0,76% em peso de C

b) Ferrita e cementita têm a mesma densidade. As quantidades de ferrita e de cementita na perlita valem:

$$f_\alpha^P = \frac{c_\theta - c_\gamma}{c_\theta - c_\alpha} = \frac{6,67 - 0,76}{6,67 - 0,022} \approx 0,89 \quad \text{e} \quad f_\theta^P \approx 0,11$$

λ – espessura da lamela $\qquad \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\theta} \approx \frac{f_\alpha^P}{f_\theta^P} \approx \frac{8}{1}$

c) A fração de perlita é igual à fração de austenita que se transforma na perlita a 727ºC:

$$f_P = f_\gamma = \frac{c_0 - c_\alpha}{c_\gamma - c_\alpha} = \frac{0,5 - 0,022}{0,76 - 0,022} \approx 0,65 \ (65\%)$$

11.8) a) As quantidades das fases após um resfriamento lento, denominadas de quantidades esperadas, podem ser calculadas usando a regra da alavanca e as composições dadas pelo diagrama Fe-Fe_3C.

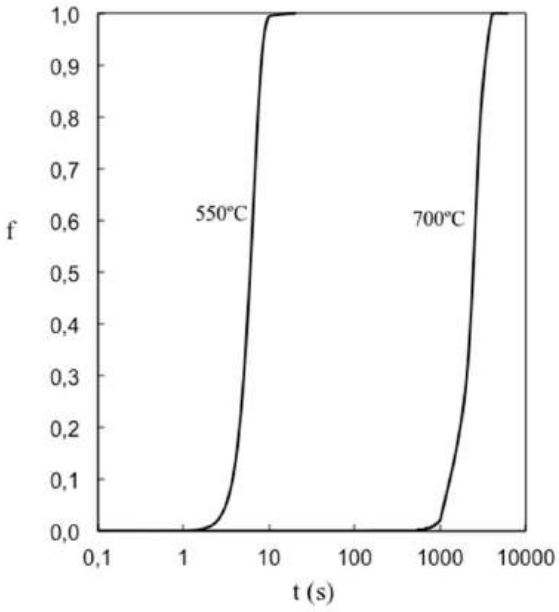
$$f_P^{esp} = f_\gamma^{esp} = \frac{c_0 - c_\alpha}{c_\gamma - c_\alpha} = \frac{0,6 - 0,022}{0,76 - 0,022} \approx 0,783 \ (78,3\%)$$

Como a quantidade de perlita esperada no resfriamento lento é diferente da quantidade de perlita observada, conclui-se que a austenita se transformou isotermicamente em ferrita + perlita a uma temperatura menor que a eutetoide (A_1=727ºC).

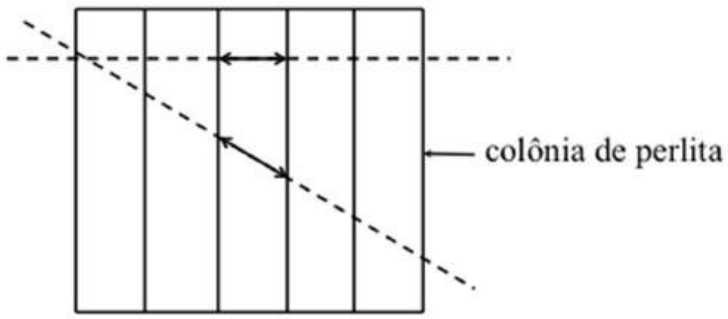
b) $f_P^{obs} = \frac{c_0 - c_\alpha}{c_\gamma - c_\alpha} = \frac{0,6 - 0,022}{c_\gamma - 0,022} = 0,85 \quad \Rightarrow \quad c_\gamma = 0,70\% W_C$

11.9) $f = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{3} I \left(v_c\right)^3 t^4\right]$

- T=700ºC: I=6,31x10^{5}núcleos/m^{3}s e v_c=3,16x10^{-7}m/s;
- T=550ºC: I=1,00x10^{12}núcleos/m^{3}s e v_c=8,01x10^{-6}m/s.



11.10) A perlita é constituída de camadas alternadas de ferrita e cementita, sendo a lamela de ferrita aproximadamente 8 vezes mais espessa que a lamela de cementita. Como as colônias de perlita na microestrutura são orientadas aleatoriamente, o plano da microestrutura deve interceptar as colônias em diferentes ângulos. Quando o plano é perpendicular às lamelas de ferrita e cementita, o espaçamento entre duas lamelas é mínimo. Quando o plano intercepta as lamelas em um ângulo, o espaçamento entre duas lamelas aparecerá maior. Se a transformação ocorre isotermicamente, o espaçamento mínimo é a estimativa correta da distância interlamelar.



11.11) a) As placas de ferrita de Widmanstätten observadas opticamente consistem em um par de placas que se autoacomodam, que crescem cooperativamente, de modo que as deformações de forma aproximadamente se cancelam. Assim, as placas de ferrita de Widmanstätten podem se formar a pequenos sub-resfriamentos.
b) A bainita se forma a temperaturas mais baixas do que a perlita, nas quais a taxa de difusão do carbono é muito baixa, embora a taxa de nucleação seja elevada devido ao maior super-resfriamento. Tem-se, assim, uma situação em que existem muitos núcleos e uma pequena distância disponível para a difusão dos átomos de carbono. Portanto, não se observam longas placas de cementita, mas apenas plaquetas de cementita na bainita.

11.12) a) As transformações da austenita em martensita, ferrita de Widmanstätten e bainita são acompanhadas por uma deformação de forma, que é uma deformação de plano invariante. Quando elasticamente acomodada, a deformação resulta em uma energia de deformação por unidade de volume dada por: $E = \frac{c}{r}\mu\left(s^2 + \delta^2\right)$, onde μ é o módulo de cisalhamento da fase matriz, c/r é a razão da espessura para o comprimento da placa da fase produto, s é a componente de cisalhamento e δ é a componente de dilatação da deformação. Para minimizar a energia de deformação a fase produto deve sempre ter uma morfologia de placa fina, isto é, c/r pequeno.
b) O efeito do elemento de liga sobre a transformação de cisalhamento é somente termodinâmico. Nas transformações reconstrutivas, o soluto deve particionar entre as fases matriz e produto, por um processo que envolve difusão. Assim, o elemento de liga terá um efeito mais cinético sobre as transformações reconstrutivas.

11.13) Bainita e martensita crescem sem difusão (transformações de cisalhamento). A martensita nucleia sem difusão, mas a bainita nucleia com partição de carbono, de modo que a bainita pode nuclear sob uma força motriz menor comparada com a da martensita.

11.14) a) A adição de Si ao aço dificulta a formação da cementita, pois esse elemento tem uma baixa solubilidade nesse composto. A cementita pode se formar se a difusão permitir que o Si seja particionado na fase matriz durante o crescimento do precipitado, o que somente é possível quando a transformação ocorre a temperaturas elevadas. Contudo, a precipitação da cementita durante a formação da bainita ocorre em temperaturas nas quais a mobilidade de átomos substitucionais é limitada, retardando sua precipitação. O mecanismo pelo qual o Si

retarda a formação de cementita está relacionado à redução drástica da força motriz para a precipitação, quando a cementita é forçada a incorporar o Si presente na fase matriz. Portanto, o aumento do teor de Si no aço para valores superiores a 1,5% em peso pode suprimir a formação da cementita na bainita superior. O Al e em menor grau o Cr têm o mesmo efeito. O Si tem efeito similar nos ferros fundidos.

b) O problema da austenita retida instável surge porque a quantidade de bainita que pode se formar é limitada pela curva T_0 no diagrama de fases. A quantidade de bainita é dada por:

$$f_B = \frac{c_{T_0} - \overline{c}}{c_{T_0} - c_B}$$

onde c_{T_0}, $\overline{c}$ e c_B são as concentrações de carbono (% em peso ou fração molar) na austenita na curva T_0, na liga e na ferrita bainítica ($c_B \approx 0{,}02\%$ em peso), respectivamente. Portanto, todos os três métodos estão relacionados à curva T_0:

- ✓ Reduzir a temperatura de transformação para aumentar c_{T_0}. O limite mais baixo é a temperatura de início de formação da martensita;
- ✓ Reduzir a concentração de carbono no aço de modo que a austenita alcance sua composição limite em um estágio posterior da transformação;
- ✓ Mover as curvas T_0 do diagrama de fases para maiores teores de carbono. Isso pode ser feito pelo ajuste do teor e do tipo de soluto substitucional.

11.15) A temperatura eutetoide do aço é uma função de sua composição química. Para um aço comum $A_1 \approx 727$ºC. Para que a martensita se forme, o aço precisa ser aquecido acima de A_1. Contudo, elementos de liga que estabilizam a austenita, como o Mn e o Ni, abaixam a temperatura A_1. O aço contendo Mn ou Ni tem uma temperatura A_1 menor que 700ºC. Assim, o aço pode ter sido temperado do campo bifásico, ferrita+austenita, resultando na microestrutura final ferrita+martensita.

11.16) Para-equilíbrio é um equilíbrio restrito que ocorre em temperaturas nas quais a difusão de solutos substitucionais não é possível dentro da escala de tempo do experimento, enquanto os solutos intersticiais permanecem altamente móveis. Por exemplo, no sistema Fe-Mn-C, o Mn não particiona entre a ferrita e martensita. Sob essa restrição, entretanto, o carbono pode se redistribuir entre a ferrita e austenita até que o seu potencial químico seja igual em ambas.

11.17) M_S=561–474x%W_C–33x%W_{Mn}–17x%W_{Cr}-17x%W_{Ni}–21x%W_{Mo}

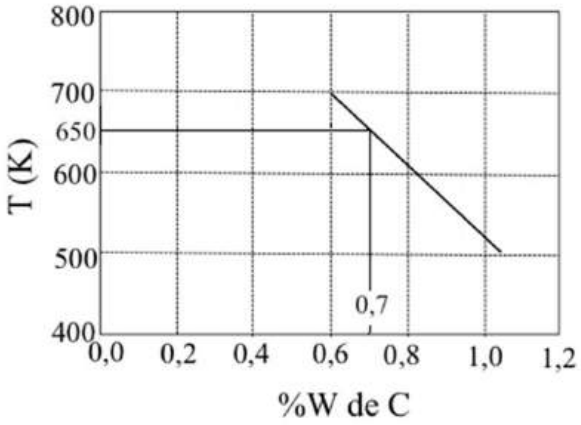


Fig.11.85- Curva T_0 do aço 300M.

a) %W - % em peso

$\bar{c} = 0,4\%W \qquad T = 650K \quad \Rightarrow \quad c_{T_0} \approx 0,7\%W$

$f_B = \frac{c_{T_0} - \bar{c}}{c_{T_0} - c_B} = \frac{0,7-0,4}{0,7-0} \approx 0,43 \ (43\%) \quad \text{e} \quad f_\gamma = 0,57$

b) O teor de carbono da austenita que se transforma em martensita é $c_{T_0} = 0,7\%W$. A temperatura M_S vale:

M_S=561–474x0,7–33x0,7–17x0,8-17x1,8–21x0,25=156,65ºC=429,65K=156,65ºC

T=25ºC

$1 - f_{\alpha'} = \exp\left[-0,011\left(156,65 - 25\right)\right] \quad \Rightarrow \quad f_{\alpha'} = 0,765 \text{ em } 100\% \text{ de austenita}$

$f_{\alpha'}(\text{real}) = f_{\alpha'} \times f_\gamma = 0,765 \times 0,57 = 0,44 \ (44\%)$

Microestrutura: 43% de bainita, 44% de martensita e 13% de austenita residual.

11.18) Na condição de resfriamento lento: na temperatura ambiente, o aço hipoeutetoide apresentará uma microestrutura constituída de ferrita e perlita e o aço hipereutetoide apresentará uma microestrutura composta de cementita e perlita.

Na condição de resfriamento rápido: na temperatura ambiente, o aço hipoeutetoide terá uma microestrutura martensítica, podendo ter austenita retida se o teor de carbono for superior a 0,3% em peso. Já o aço hipereutetoide terá uma microestrutura constituída de martensita e austenita retida.

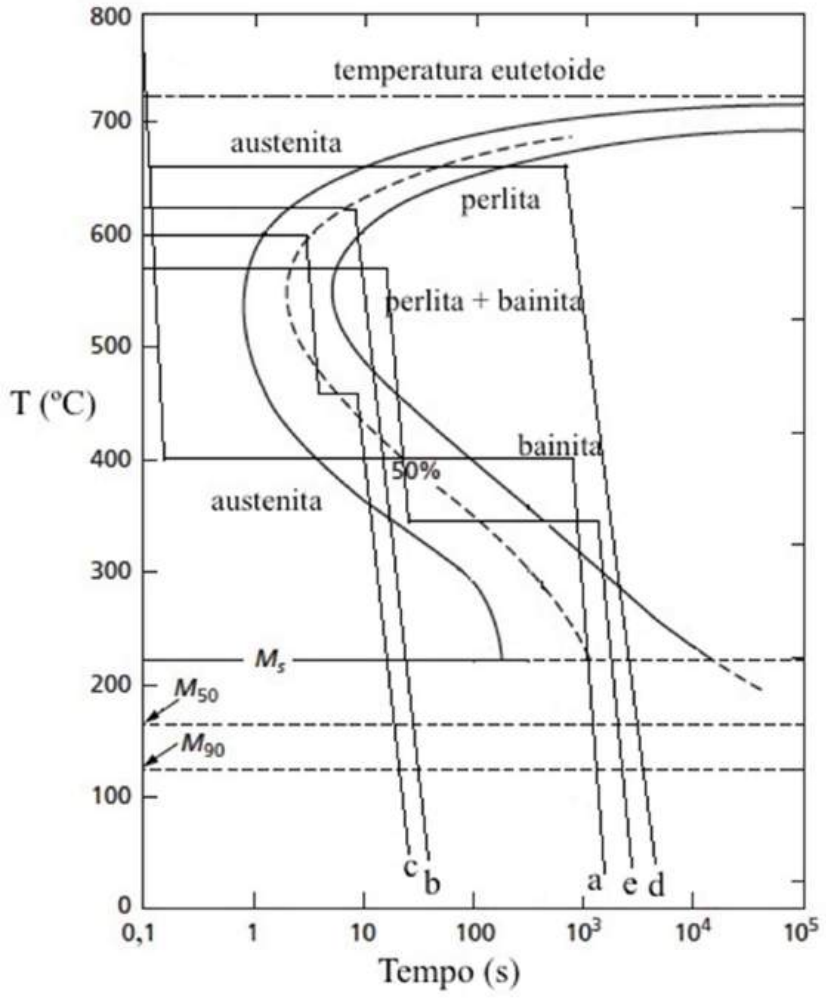
11.19) Aquecendo a peça de um aço hipoeutetoide a uma temperatura imediatamente acima de A_1, a microestrutura será constituída de austenita e ferrita, sendo a quantidade de austenita praticamente igual à quantidade de perlita presente na microestrutura inicial. Ao temperar a

peça, a microestrutura final será constituída de ferrita e martensita.

A composição química da ferrita será praticamente isenta de carbono (≈0%). A martensita terá a composição química da austenita, ou seja, 0,76% em peso de C. A quantidade de ferrita e martensita (igual a quantidade de austenita) pode ser determinada pela regra da alavanca aplicada ao campo bifásico (α+γ) antes da têmpera, considerando as composições das fases à temperatura imediatamente acima de A_1:

$$f_{\alpha}^{pro} = \frac{\%W_C^{\gamma} - \%W_C^{0}}{\%W_C^{\gamma} - \%W_C^{\alpha}} \approx \frac{0,76 - 0,2}{0,76 - 0,022} \approx 0,76 \ (76\%) \quad \Rightarrow \quad f_{\alpha'} = f_{\gamma} = 0,24 \ (24\%)$$

11.20)



a) Bainita superior

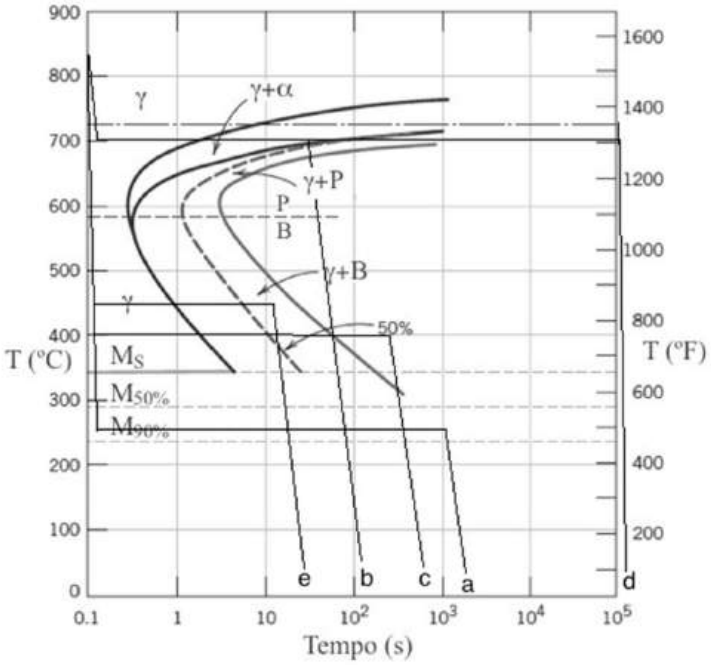
b) Perlita + martensita

c) Perlita fina + bainita superior + martensita

d) Perlita grosseira

e) Perlita fina

11.21)



a) Martensita;

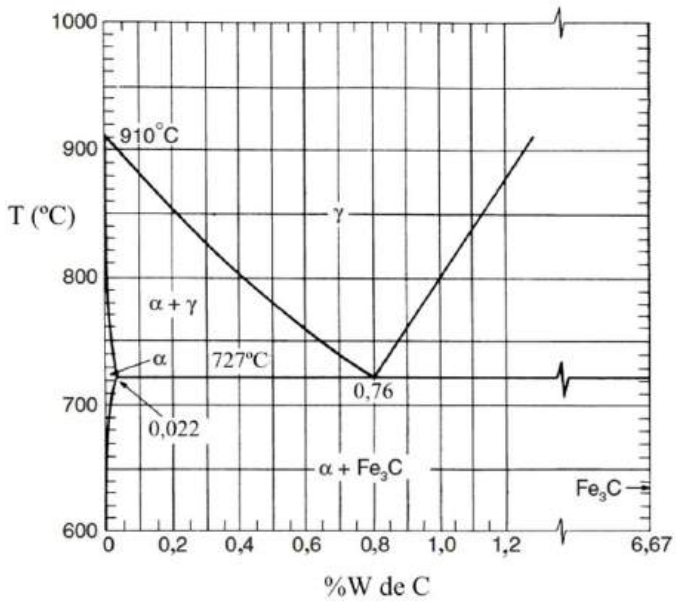
b) Ferrita + martensita

c) Bainita

d) Ferrita + perlita

e) Bainita + martensita

11.22) c_0=0,3%W (% em peso) $f_{\alpha'}$=0,6 f_{α}=0,4

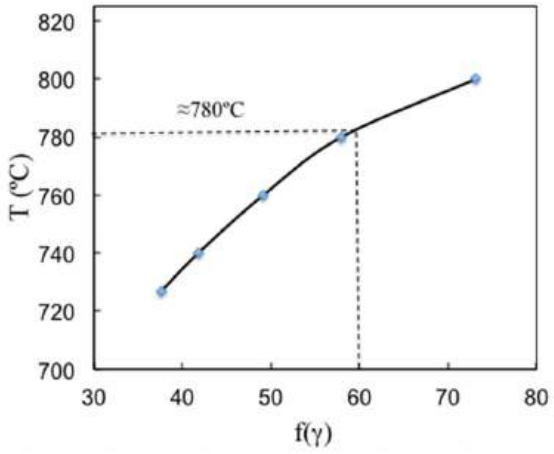


Do diagrama Fe-Fe_3C lê-se os valores da composição da austenita e determina-se a sua quantidade para temperatura variando de 727 a 800ºC.

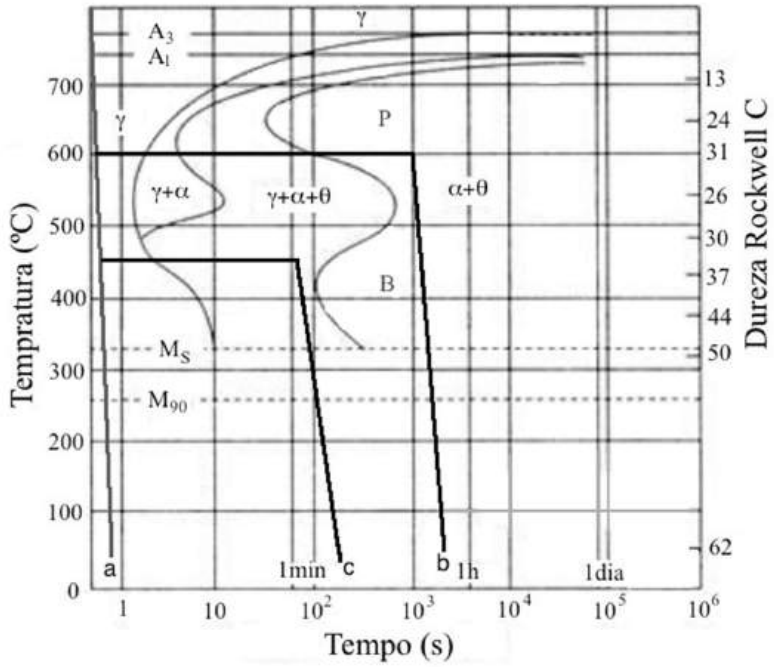
A quantidade de austenita é igual à quantidade de martensita formada (60%): $f_\gamma = \frac{c_0 - c_\alpha}{c_\gamma - c_\alpha}$.

T (ºC)	c_γ	c_α	f(γ)
727	0,76	0,022	37,7
740	0,69	0,02	41,8
760	0,6	0,01	49,2
780	0,51	0,01	58,0
800	0,41	0	73,2

Temperatura de austenitização usada: ≈780ºC; a composição da austenita: ≈0,51%W de C.



11.23)



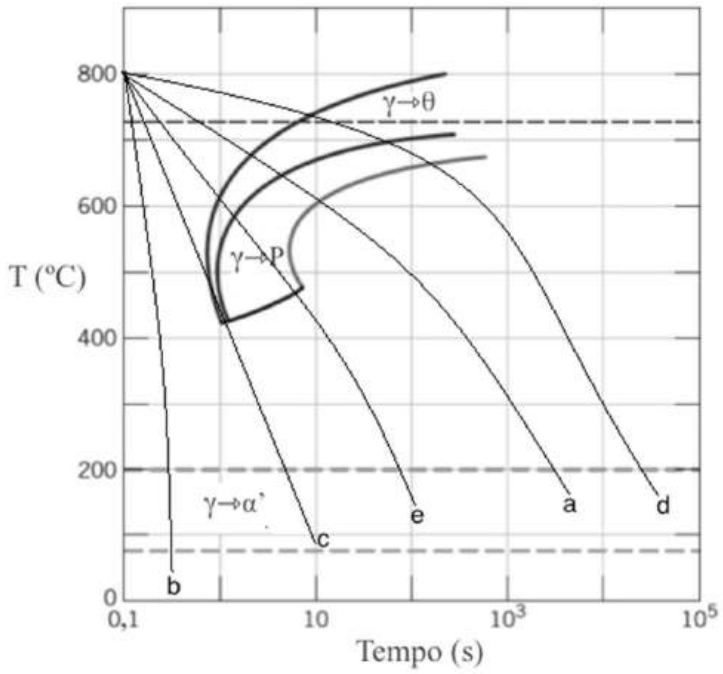
a) Martensita

b) Ferrita + perlita

c) Bainita + martensita

d) Austenitização a 850ºC por um intervalo de tempo suficiente para homogeneizar a microestrutura austenítica, seguida de têmpera até a temperatura ambiente. A microestrutura martensítica terá dureza Rockwell C $\geq$ 60.

11.24)



11.25) O aço com 1,0% em peso de C é austenitizado e em seguida temperado. Como ele tem alto teor de carbono, provavelmente sua temperatura M_F é abaixo de 0ºC. Portanto, a microestrutura consistirá em martensita e uma fração de austenita retida, que tem uma estrutura mais compacta que a martensita. No revenimento a austenita retida decompõe-se em ferrita + cementita e essa transformação é acompanhada de uma expansão em volume. Essa é a mais provável causa para o aumento do diâmetro da barra cilíndrica.