



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
UNESP



*“Estudo da influência de adições de prata na cinética
de precipitação e no comportamento eletroquímico
da liga Cu-6%Al”*

Thaís Mary Carvalho

Dissertação de Mestrado

PROF. DR. ANTONIO TALLARICO ADORNO
ORIENTADOR

Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara
Co-orientador

Araraquara
2008

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
UNESP

*“Estudo da influência de adições de prata na cinética
de precipitação e no comportamento eletroquímico
da liga Cu-6%Al”*

Thaís Mary Carvalho

**Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”, Campus de Araraquara, para
obtenção do título de Mestre em Química (Área
de Concentração: Físico-Química).**

PROF. DR. ANTONIO TALLARICO ADORNO
ORIENTADOR

Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara
Co-orientador

Araraquara
2008

FICHA CATALOGRÁFICA

C331e	Carvalho, Thaisa Mary Estudo da influência de adições de prata na cinética de precipitação e no comportamento eletroquímico da liga Cu-6%Al / Thaisa Mary Carvalho. - Araraquara : [s.n], 2008 58 f. : il.
Química	Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Orientador: Antonio Tallarico Vicente Adorno Co-orientador: Cecílio Sadao Fugivara 1. Físico-química. 2. Ligas de cobre alumínio prata. 3. Cinética de precipitação. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara

Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

Thaisa Mary Carvalho

1. Dados Pessoais

- 1.1. Nascimento: 02/06/1983.
- 1.2. Nacionalidade: brasileira.
- 1.3. Naturalidade: Itapuí/SP.
- 1.4. Estado Civil: solteira.
- 1.5. Filiação: Antônio R. de Carvalho Sobrinho e Rose Mary P. Carvalho.
- 1.6. Profissão: Química.
- 1.7. Documento de Identidade: 34.387.744-2
- 1.8. Cadastro de Pessoa Física: 310.209.918-10
- 1.9. Endereço: Rua Santo Antônio, 551 – Centro – Itapuí/SP
- 1.10. Endereço eletrônico: thaisame@iq.unesp.br
thaisamary@yahoo.com.br

2. Formação Acadêmica

- 2.1. Bacharel em Química Tecnológica, concluído em 12/2005 no Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

3. Projetos Científicos

- 3.1. *Nome: “Procedimentos estatísticos aplicados ao estudo microestrutural e de resistência à corrosão das ligas Ti-8,5Mo e Ti-10Mo”, Período: 01/2004 - 03/2004; Agência Financiadora: CNPq-Pibic (Iniciação Científica); Situação: concluído.*
- 3.2. *Nome: “Procedimentos estatísticos aplicados ao estudo microestrutural e de resistência à corrosão das ligas Ti-8,5Mo e Ti-10Mo”, Período: 04/2004 - 04/2005; Agência Financiadora: FAPESP(Iniciação Científica); Situação: concluído.*

3.3. Nome: “Estudo da influência de adições de prata na cinética de precipitação e no comportamento eletroquímico da liga Cu-6%Al”;
Período: 03/2006-03/2008; Agência Financiadora: DS/CAPES
(Mestrado); Situação: concluído.

4. Trabalhos submetidos para publicação

4.1. CAPELA, M. V., ACCIARI, H. A., CAPELA, J. M. V., CARVALHO, T. M., MELIN, M. C. S. “Repeatability of corrosion parameters for titanium–molybdenum alloys in 0,9% NaCl solution.” Aceito para a publicação no Journal of Alloys and Compounds.

4.2. CARVALHO, T. M.; ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G. “Ag-rich phase formation in the Cu-6wt.%Al alloy with Ag additions”. Submetido ao Journal of Physics and Chemistry of Solids.

5. Trabalhos apresentados em congressos e eventos nacionais e internacionais.

5.1. MAGDALENA A. G., ADORNO A. T., SILVA R. A. G., CARVALHO T. M., PILON A. C. “Estudo das transformações de fase nas ligas Cu-9%Al-2%Ag e Cu-9%Al-12%Ag”. XVIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 6 e 7 de novembro de 2006, Bauru-SP. CD-ROM, Resumos.

5.2. PILON A. C., ADORNO A. T., SILVA R. A. G., CARVALHO T. M., MAGDALENA A. G. “Estudo do comportamento térmico das ligas Cu-10%Al e Cu-11%Al”. XVIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 6 e 7 de novembro de 2006, Bauru-SP. CD-ROM, Resumos.

5.3. CARVALHO, T. M., PILON, A. C., MAGDALENA, A. G., SILVA, R. A. G., ADORNO, A. T. “Estudo da reação de precipitação na liga Cu-6%Al

com adições de Ag”. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia-SP. CDROM. , Resumos 2007.

- 5.4. PILON, A. C., ADORNO, A. T., MAGDALENA, A. G., CARVALHO, T. M., SILVA, R. A. G. “Cinética de estabilização da fase martensítica na liga Cu-10%Al-4%Ag”. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia-SP. CDROM. , Resumos 2007.
- 5.5. MAGDALENA, A. G., CARVALHO, T. M., SILVA, R. A. G., ADORNO, A. T., PILON, A. C., A. C. “Reação de decomposição da fase martensítica em ligas de Cu-9%Al com adições de Ag”. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia SP. CDROM. , Resumos 2007.
- 5.6. REGO, T. S., ADORNO, A. T., SILVA, R. A. G., CARVALHO, T. M., MAGDALENA, A. G., PILON, A. C. “Efeito das adições de 8 e 12%Ag na microdureza da liga Cu-4%Ag”. XIX Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2007, Presidente Prudente. Livro de Resumos-CDROOM, 2007.
- 5.7. PILON, A. C., ADORNO, A. T., SILVA, R. A. G., CARVALHO, T. M., MAGDALENA, A. G., REGO, T. S. “Reação de decomposição eutetóide na liga Cu-11%Al”. XIX Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2007, Presidente Prudente”. CDROOM do Evento, 2007.
- 5.8. MAGDALENA, A. G., ADORNO, A. T., SILVA, R. A. G., CARVALHO, T. M., PILON, A. C., REGO, T. S. “Reação de decomposição eutetoide nas ligas Cu-9%Al e Cu-9%Al-2%Ag”. 7ª Jornada Científica da UFSCar - XV Congresso de Iniciação Científica, 2007, São Carlos. CDROOM do Evento - Internet, 2007.
- 5.9. PILON, A. C., ADORNO, A. T., SILVA, R. A. G., CARVALHO, T. M., MAGDALENA, A. G., REGO, T. S. “Estudo da cinética de

envelhecimento da fase martensítica na liga Cu-11%Al.” Congresso de Iniciação Científica - 7 Jornada Científica da UFSCar, 2007, São Carlos. CDROOM - Livro de Resumos, 2007.

Dedico...

*...especialmente aos meus pais, Sr. Antônio e Sra. Rose,
que num gesto de amor, carinho,
incentivo e compreensão sempre abriram mão
de seus próprios objetivos para que eu alcançasse os meus.*

Agradecimentos

Agradeço...

- ✓ a Deus que sempre está ao meu lado em todos os momentos.
- ✓ aos meus pais, Antônio e Rose, pela oportunidade e incentivo ao estudo.
- ✓ a minha irmã Isabelle, pela paciência e conselhos.
- ✓ ao prof. Dr. Antonio Tallarico Vicente Adorno pela orientação, amizade e convivência durante o tempo de trabalho.
- ✓ ao grupo de *Materiais Metálicos* pelo auxílio, amizade e dedicação.
- ✓ ao grupo *Gemat* pela colaboração nas pesquisas realizadas.
- ✓ aos funcionários do Departamento de Físico-Química pela convivência.
- ✓ aos funcionários do Instituto de Química pelo companheirismo.
- ✓ a todos os professores que contribuíram para a minha formação, em especial a profa. Dra. Marisa Veiga Capela.
- ✓ a todos meus amigos que me ouviram sempre com paciência e me ajudaram a ver os caminhos corretos a seguir.
- ✓ à Capes pela bolsa concedida.

Índice

RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
1. Introdução	1
1.1. Endurecimento por precipitação ou envelhecimento	2
1.2. Energia Livre de Ativação (E_a)	5
1.3. Medidas de Potencial em Circuito Aberto e de Corrosão por Polarização	7
1.4. Polarização Linear	8
1.5. Medidas de Corrosão pelo Gráfico de Tafel	9
2. Objetivos	9
3. Parte experimental	10
4. Resultados e discussão	13
5. Conclusões	54
6. Referências	55

Experiência? Quem a tem?

*"Já fiz cosquinha na minha irmã só pra ela parar de chorar,
já me queimei brincando com vela.
Eu já fiz bola de chiclete e melequei todo o rosto,
já conversei com o espelho, e até já brinquei de ser bruxo.
Já quis ser astronauta, violonista, mágico, caçador e trapezista.
Já me escondi atrás da cortina e esqueci os pés pra fora. Já passei trote por telefone.
Já tomei banho de chuva e acabei me viciando. Já roubei beijo. Já confundi
sentimentos.
Peguei atalho errado e continuo andando pelo desconhecido.
Já raspei o fundo da panela de arroz carreteiro,
já chorei ouvindo música no ônibus.
Já tentei esquecer algumas pessoas,
mas descobri que essas são as mais difíceis de se esquecer.
Já subi escondido no telhado pra tentar pegar estrelas,
já subi em árvore pra roubar fruta, já caí da escada de bunda.
Já fiz juras eternas, já escrevi no muro da escola, já chorei sentado no chão do
banheiro,
já fugi de casa pra sempre, e voltei no outro instante.
Já corri pra não deixar alguém chorando, já fiquei sozinho no meio de mil pessoas
sentindo falta de uma só.
Já vi pôr-do-sol cor-de-rosa e alaranjado, já me joguei na piscina sem vontade de
voltar,
já olhei a cidade de cima e mesmo assim não encontrei meu lugar.
Já senti medo do escuro, já tremi de nervoso,
já quase morri de amor, mas renasci novamente pra ver o sorriso de alguém especial.
Já acordei no meio da noite e fiquei com medo de levantar.
Já apostei em correr descalço na rua, já gritei de felicidade,
já roubei rosas num enorme jardim.
Já me apaixonei e achei que era para sempre, mas sempre era um "para sempre" pela
metade.
Já deitei na grama de madrugada e vi a Lua virar Sol,
já chorei por ver amigos partindo, mas descobri que logo chegam novos,
e a vida é mesmo um ir e vir sem razão.
Foram tantas coisas feitas, momentos fotografados pelas lentes da emoção,
guardados num baú, chamado coração.
E agora um formulário me interroga, me encosta na parede e grita: 'Qual sua
experiência?'.
Essa pergunta ecoa no meu cérebro: experiência... experiência...
Será que ser "plantador de sorrisos" é uma boa experiência? Não!!!
Talvez eles não saibam ainda colher sonhos!
Agora gostaria de indagar uma pequena coisa para quem formulou esta pergunta:
Experiência? Quem a tem, se a todo momento tudo se renova?"*

Num processo de seleção da Volkswagen, os candidatos deveriam responder a seguinte pergunta:

"Qual a sua experiência?"

A redação acima foi desenvolvida por um dos candidatos.

*Ele foi aprovado e seu texto está fazendo sucesso, e ele, com certeza,
será sempre lembrado por sua criatividade, sua poesia, e acima de tudo por sua alma.*

1. Introdução

As ligas de cobre são bastante utilizadas devido a suas excelentes propriedades, como condutividades elétrica e térmica, resistência à corrosão e à fadiga, e facilidade de fabricação. As ligas desse sistema foram muito estudadas a partir do desenvolvimento da indústria eletroeletrônica e o conseqüente aumento da qualidade de materiais elétricos convencionais [1].

As ligas do sistema Cu-Al apresentam aspectos interessantes tanto do ponto de vista acadêmico como tecnológico [2-4]. As propriedades dessas ligas dependem fundamentalmente de sua composição e das fases presentes. Segundo o diagrama de equilíbrio da figura 1, que mostra as fases presentes no sistema binário Cu-Al [5], a solubilidade do Al no cobre é completa até em torno de 8,5% em peso, que corresponde à região de existência da fase α . As ligas com composição nessa região são bastante dúcteis e sua estrutura semelhante à do cobre puro. Evidentemente, essas ligas não são susceptíveis a modificações em suas propriedades através de tratamentos térmicos. A adição de prata altera o limite de estabilidade de algumas fases presentes na liga Cu-Al [6-8], sua microdureza [9], resistividade elétrica [10], cinética de precipitação [11] e de decomposição eutetóide [12]. As adições de prata interferem também na resposta eletroquímica de ligas de Cu-Al [13,14,15].

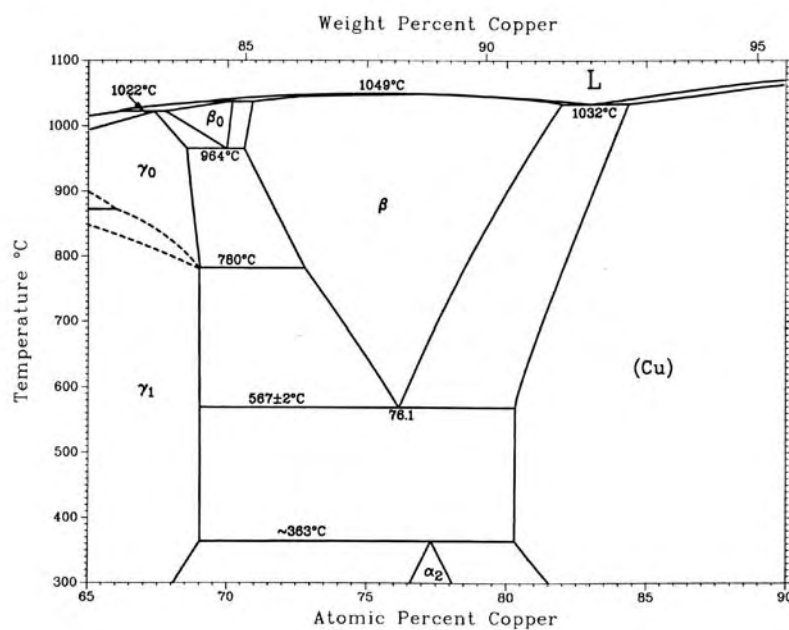


Figura 1. Diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al[5].

As ligas do sistema Cu-Al-Ag possuem, em um amplo intervalo de composições, as mesmas fases existentes em ligas binárias do sistema Cu-Al, não sendo observadas fases ternárias intermediárias [16,17]. Entretanto, as fases das ligas ternárias mostram algumas características e intervalos de estabilidades diferentes daqueles observados nas fases das ligas binárias [17].

Essas ligas metálicas à base de cobre contendo alumínio e prata apresentam interesse tecnológico porque a adição destes elementos pode melhorar algumas propriedades do cobre, tais como resistência mecânica e às vezes resistência à corrosão. Em função de suas propriedades, as ligas de Cu-Al-Ag também têm interesse, por exemplo, na indústria eletroeletrônica, no tratamento de água como eletrodos que fornecem íons prata, na confecção de objetos ornamentais e de eletrodos para solda [18].

O comportamento eletroquímico de corrosão do cobre em meio de cloreto tem sido objeto de alguns estudos recentes [19-21]. As ligas de Cu-Al com e sem adições de Ag foram estudadas para determinação da resistência à corrosão em meio de cloreto e observou-se que nesse meio a liga Cu-5%Al não reproduz o comportamento do cobre. Entretanto, com a adição de 5%Ag os resultados dos ensaios eletroquímicos tornaram-se semelhante à do cobre[13,15,22].

1.1. Endurecimento por precipitação ou envelhecimento

O tratamento de ligas por envelhecimento é bastante utilizado no estudo do comportamento da dureza da liga em relação ao tempo de sua exposição a temperaturas controladas. A resistência e a dureza de algumas ligas metálicas podem ser melhoradas pela formação de partículas extremamente pequenas e uniformemente dispersas de uma segunda fase no interior da matriz da fase original e isso deve ser obtido mediante tratamentos térmicos apropriados. O processo é conhecido por endurecimento por precipitação, pois as pequenas partículas da nova fase são conhecidas por precipitados. O termo endurecimento por envelhecimento também é usado para designar esse procedimento, pois a resistência se desenvolve ao longo do tempo ou à medida que a liga envelhece. Exemplos de ligas que são endurecidas por

tratamento de precipitação incluem as ligas Cu-Al, Cu-Be, Cu-Sn, e Mg-Al; algumas ligas ferrosas também são endurecíveis por precipitação[23].

O endurecimento por precipitação é obtido mediante dois tratamentos térmicos diferentes. O primeiro consiste em um tratamento térmico para solubilização, no qual todos os átomos de soluto são dissolvidos para formar uma solução sólida monofásica. Na figura 2, considerando-se uma liga com composição C_0 , o tratamento consiste em elevar a temperatura da liga até dentro do campo da fase α , por exemplo a uma temperatura T_0 , e aguardar até que toda a fase β seja completamente dissolvida. Nesse ponto, a liga consiste apenas em uma fase α cuja composição é C_0 . Esse procedimento é seguido pelo resfriamento rápido, ou têmpera, até a temperatura T_1 , a qual para muitas ligas é a temperatura ambiente, no sentido de que qualquer difusão e a conseqüente formação de qualquer fração de fase β é evitada. Dessa forma, existe uma situação de ausência de equilíbrio estável, onde somente a solução sólida na fase α , supersaturada com átomos de β , está presente à temperatura T_1 . Nesse estado, a liga é relativamente mole e fraca. Para a maioria das ligas, as taxas de difusão a essa temperatura T_1 são extremamente baixas, de tal modo que a essa temperatura a fase α é mantida com exclusividade por longos períodos de tempo[23].

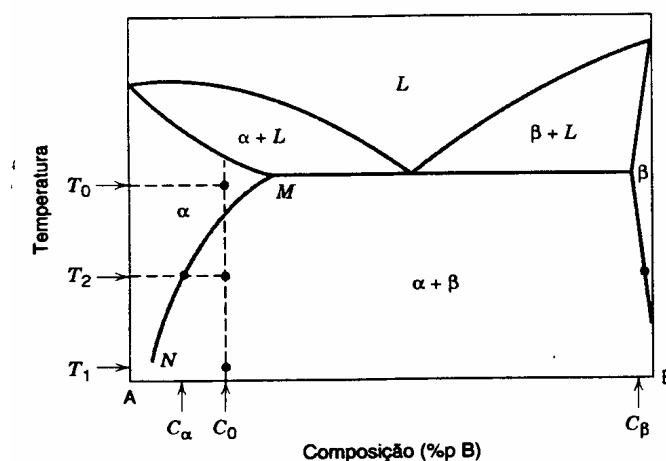


Figura 2. Diagrama de fases hipotético para uma liga endurecível por precipitação com composição C_0 [23]

No tratamento térmico de precipitação, a solução sólida α supersaturada é normalmente aquecida até uma temperatura intermediária T_2 , (figura. 2), localizada dentro da região bifásica ($\alpha + \beta$), onde as taxas de difusão se tornam apreciáveis. A fase β precipitada começa a formar partículas finamente dispersas com composição

C_{β} , em um processo que é algumas vezes conhecido por "envelhecimento". Após o tempo de envelhecimento apropriado à temperatura T_2 , a liga é resfriada até a temperatura ambiente; normalmente, essa taxa de resfriamento não é um fator importante. Tanto o tratamento térmico de solubilização como o tratamento térmico de precipitação estão representados no gráfico da temperatura em função do tempo, que está mostrado na figura 3. A natureza dessas partículas β , e subseqüentemente a resistência e a dureza da liga, dependem tanto da temperatura de precipitação T_2 como do tempo de envelhecimento nessa temperatura. Para algumas ligas, o envelhecimento ocorre espontaneamente à temperatura ambiente ao longo de períodos de tempo prolongados.

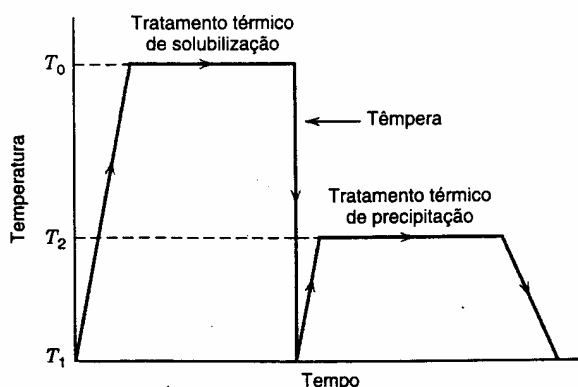


Figura 3. Gráfico esquemático da temperatura em função do tempo, mostrando tanto o tratamento térmico de solubilização como o tratamento térmico de precipitação [23].

Existem na literatura alguns estudos sobre a precipitação de Ag em ligas de Cu-Al, na região de existência da fase α . A distribuição de precipitados de prata e a influência da composição na resistividade elétrica de algumas ligas com composições de Cu-5,2%Al, Cu-5%Ag, Cu-4,3%Al-4,7Ag e Cu-8,4%Al-5,3%Ag, foram examinadas através de medidas de resistividade elétrica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados indicaram que o cobre puro e as ligas Cu-Al e Cu-Al-Ag com até 5% Ag, quando submetidas a têmperas a partir de 750°C, apresentaram inflexões que foram atribuídas a transformações na solução sólida de prata, o que foi confirmado por microscopia eletrônica de varredura. Essas transformações são devidas à redistribuição da prata com o tratamento térmico, que deve estar associada à dissolução da prata na matriz e à coalescência de precipitados [24].

As características do envelhecimento da liga Cu-10,4at.%Al com adições de Ag foram analisadas utilizando medidas de microdureza, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de energia dispersiva de raios X (EDX). Os resultados indicaram que com adição de prata é possível obter uma resposta ao endurecimento por envelhecimento e que, para tempos maiores de envelhecimento, há um decréscimo na dureza da liga, em um processo que conduz à segregação de Al e Ag [14].

Estudos na influência da adição de 2%, 4%, 6%, 8% e 10% de prata em massa, na cinética de formação de precipitados ricos em prata, na liga de Cu-5%Al, foram realizados através de medidas de variação de microdureza com a temperatura e o tempo. Os resultados indicaram que a presença de prata aumenta consideravelmente a dureza da liga e também interfere na cinética de precipitação, com uma mudança mecanística no processo que está relacionado com o teor de prata nas ligas [25].

Na cinética isotérmica de envelhecimento da liga Cu-8%Al estudou-se a influência de 2, 4, 6, 8, 10 e 12%Ag. Os resultados indicaram que, para adições de prata inferiores a 6% o processo cinético dominante é a precipitação da prata e para adições de 8 a 12 %Ag a nucleação da fase perlítica predomina [26].

A influência da adição de 2, 4, 6, 8, 10 e 12%Ag no comportamento térmico da liga Cu-8%Al em peso foi estudada utilizando calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (SEM), análise por energia dispersiva de raios X (EDX). Os resultados indicaram que a presença da prata introduz novos eventos térmicos, devido à formação da fase rica em prata e, para adições de 10 e 12%Ag em peso, é possível verificar a formação da fase γ_1 (Cu₉Al₄) e as transições metaestáveis que são observadas apenas em ligas com no mínimo 9%Al em peso [27].

1.2. Energia Livre de Ativação (E_a)

Em um estado de transição, um átomo passa por vários estágios intermediários antes que se mova de um estado inicial para um estado final [28,29]. Como as energias livres das duas configurações extremas são, por definição, mínimas e dois mínimos devem ser separados por um máximo, segue que, durante a transformação, a energia livre de um átomo ou grupo de átomos inicialmente cresce até um máximo e então decresce até o seu valor final. Na figura 4, G_i é a energia média de um átomo na configuração inicial e G_f a energia livre depois da

transformação. $\Delta G = (G_f - G_i)$ é negativo e é a força motriz para a mudança. Um átomo que tenha a energia livre máxima G_a é instável, podendo tanto voltar para o estado inicial como seguir para o estado final, com uma redução na energia livre. A configuração associada a este máximo na curva de energia livre é o estado de transição ou complexo ativado. Sabendo-se que G_a é a energia livre de ativação para a reação, uma condição necessária para que um átomo participe da mudança é que ele tenha energia livre suficiente para atingir o estado de transição, ou seja, a sua energia livre em relação a um valor médio no estado inicial não deve ser menor do que $G_a = (G_a^* - G_i)$. Na maioria das reações, as velocidades de reação crescem rapidamente com o aumento da temperatura e com isso obedecem a uma equação do tipo de Arrhenius, ou seja, existe uma relação linear entre o logaritmo neperiano da constante de velocidade k e o inverso da temperatura absoluta, conforme descrito pelas equações:

$$k(T) = k_o \exp(-E_a / RT) \quad e \quad \ln k(T) = \ln k_o - \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (4)$$

Através de um gráfico de $\ln k$ em função de $1/T$ é possível determinar o valor da energia de ativação empírica E_a que se aplica às reações homogêneas e heterogêneas, simples ou complexas.

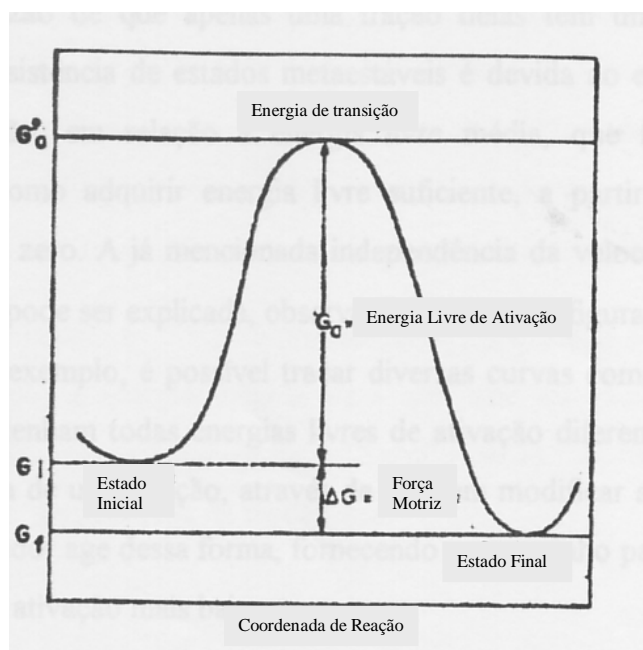


Figura 4. Variação na energia livre de um átomo que participa de uma transição. A coordenada de reação é qualquer variável que define a evolução ao longo do percurso da reação[30].

Os estudos cinéticos de ligas de Cu-Al com adições de Ag são objetos de algumas pesquisas. Na cinética de recristalização da liga Cu-5%Al com taxas de deformação de 40, 70 e 90% estudou-se a influência de adições de 2, 4, 6 e 8% de Ag, em peso, utilizando metalografia por microscopia óptica e medida de variação de tamanho de grão com a temperatura e o tempo de envelhecimento. Os resultados obtidos indicaram uma diminuição da velocidade de crescimento dos grãos e na energia de ativação correspondente, com o aumento da concentração de prata [31].

Estudos das energias de ativação para nucleação de precipitados ricos em prata, na liga Cu-2%Al contendo 2, 4, 6, 8, 10 e 12%Ag em peso, utilizando medidas de variação de microdureza com a temperatura e o tempo de envelhecimento indicaram que, com o método utilizado, é possível obter os valores para as energias de ativação para nucleação da fase rica em prata e da difusão da prata no cobre, bastante próximos daqueles citados na literatura [32].

As propriedades mecânicas e a energia de precipitação na liga Cu-5,4%Al-5,2%Ag foram estudadas por medidas de microdureza, que permitiram o cálculo da energia de precipitação da fase rica em prata. [10,33].

Medidas de resistividade elétrica foram utilizadas para estudar a cinética de precipitação na liga Cu-5%Al e concluíram que a energia de ativação permanece constante para a ligas com 4 a 6 %Ag e diminui com o acréscimo de Ag, confirmando que a nucleação é mais fácil para ligas com concentrações de Ag acima de 6% [34].

1.3. Medidas de Potencial em Circuito Aberto e de Resistência à Corrosão por Polarização Potenciodinâmica

As medidas de potencial em circuito aberto com o tempo (OCP) possibilitam estimar a estabilidade do eletrodo em um determinado meio, uma vez que quanto menor for o seu potencial em relação a um eletrodo de referência, ou a um outro metal em contato elétrico, maior a sua tendência à corrosão [35]. Esta técnica tem a vantagem de ser simples e independente da queda ôhmica da solução, ao contrário das técnicas de aplicação de potencial ou corrente. Pequenas oscilações no potencial de circuito aberto podem sugerir a formação de pites ou ataques localizados na superfície do eletrodo.

Nenhum sinal externo de corrente elétrica flui do eletrodo de trabalho; ou em direção ao eletrodo de trabalho, quando o mesmo está em circuito aberto (OCP), até mesmo se o próprio eletrodo está em corrosão e, desta forma, tem uma corrente de corrosão, i_{corr} . Um potencial externo deve ser aplicado a um eletrodo de trabalho (eletrodo teste) para mover seu potencial fora do OCP e assim obter uma corrente elétrica que pode ser medida.

A equação de Butler-Volmer relaciona o potencial aplicado à corrente correspondente:

$$i = i_o \{ \exp(\alpha n F \eta / RT) - \exp(-(1 - \alpha) n F \eta / RT) \} \quad (5)$$

Esta equação ilustra matematicamente a relação entre potenciais aplicados (sobrepotencial, η), suas correspondentes correntes elétricas e a corrente de corrosão. Conseqüentemente, um espectro de potenciais e suas correspondentes correntes podem ser usados para determinar a densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , e desta forma, a taxa de corrosão [36].

1.4. Polarização Linear

Por meio do método de polarização linear faz-se uso do menor espectro de potenciais de todos os métodos de polarização de corrente direta (DC). As medidas de polarização linear iniciam-se a aproximadamente -20mV de OCP e terminam em torno de $+20\text{mV}$ de OCP. Diferente de outros métodos DC, os dados de polarização linear são inseridos numa escala linear de um gráfico e constituem tipicamente uma linha reta.

A principal vantagem da polarização linear sobre outros métodos de medidas de corrosão de corrente direta (DC) é o fato de seu espectro de potencial ser tão pequeno, que é essencialmente um teste não-destrutivo. Conseqüentemente, as medidas de polarização linear podem ser feitas repetidamente no mesmo eletrodo teste.

Verifica-se que sem o conhecimento das constantes de Tafel, o método de polarização linear pode ser empregado para estimar a ordem de grandeza da taxa de corrosão mas não do seu valor exato. Em casos em que apenas valores comparativos

são procurados, o método também pode prescindir do conhecimento dessas constantes.

A polarização linear pode ser utilizada somente para medir taxas de corrosão generalizada e, desta forma não pode ser usada para determinar: a) se a corrosão localizada ocorre, tal como a corrosão por pites ou por frestas ou, b) que tipo de cinética controla a taxa de corrosão. É frequentemente difícil obter dados de polarização linear em soluções de alta resistência, ou para metais que têm taxas de corrosão extremamente baixas[36].

1.5. Medidas de Corrosão pelo Gráfico de Tafel

Pelo método de medida de corrosão por meio de um gráfico de Tafel, utiliza-se um espectro maior de potenciais (400 a 500 mV) e obtêm-se mais informações a respeito da corrosão que o método da polarização linear.

Os gráficos de Tafel podem ser classificados como sendo controlados por ativação ou difusão. Eles são classificados como sendo controlados por ativação quando a taxa de corrosão é determinada pela rapidez com que um metal é capaz de transferir seus elétrons para espécies eletroquimicamente ativas, presentes na solução, e são classificados como sendo controlados por difusão quando a difusão das espécies eletroquimicamente ativas determina a taxa de corrosão.

Um eletrodo teste (eletrodo de trabalho) pode ser polarizado somente um certo número de vezes para obtenção dos gráficos de Tafel, porque o grau de rugosidade do eletrodo aumenta com cada polarização[36].

Outra limitação deste método é que o mesmo não pode ser usado para determinar se um sistema metal/meio corrosivo é passivo (não ocorre corrosão), nem pode ser usado para estudar ou medir a corrosão localizada [36].

2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

- a) estudar a influência de adições de 4, 6, 8, 10 e 12% Ag (m/m), na cinética de precipitação da liga Cu-6%Al;

b) estudar a influência dessas adições de prata na resistência à corrosão em meio de cloreto e efetuar uma análise estatística nesses valores da resistência à corrosão.

3. Parte Experimental

As ligas de Cu-6%Al, Cu-6%Al-4%Ag, Cu-6%Al-6%Ag, Cu-6%Al-8%Ag, Cu-6%Al-10%Ag e Cu-6%Al-12%Ag, (m/m), foram preparadas em um forno de indução INDUCTOTHERM sob atmosfera de argônio, utilizando-se material de partida com pureza em torno de 99,9% e cadinho de grafite. Os tarugos obtidos foram cortados em discos com aproximadamente cerca de 2,0 mm de espessura e, para obter pequenas placas quadradas com aproximadamente cerca de 20 mm de comprimento e 1,0 mm de espessura, os discos foram laminados até a deformação de 50%. Essas amostras foram inicialmente submetidas a um recozimento por 120 horas a 850 °C, para a homogeneização. Uma amostra de cada liga foi novamente recozida, nas mesmas condições, e em seguida submetida a têmpera em água gelada, a partir de 900 °C. Os tratamentos térmicos foram efetuados em fornos EDG 3P, com controle de temperatura. As medidas de variação da microdureza com a temperatura e o tempo foram efetuadas utilizando-se um microdurímetro digital BUEHLER MICROMET 2003. As fases presentes nas ligas de Cu-6%Al com adições de Ag foram identificadas e caracterizadas por difratometria de raios-X, utilizando-se um difratômetro SIEMENS D5000 e por microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se um microscópio Jeol JSM T330A com um microanalisador Noran acoplado. Para a obtenção das curvas de análise térmica foram utilizados dois equipamentos: o equipamento PERKIN ELMER TGA-DTA simultâneo SDT 2960, capaz de operar da temperatura ambiente até 1500 °C e o equipamento de análise térmica diferencial clássica. No equipamento da Perkin Elmer as curvas DTA foram obtidas com razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 90 mL min⁻¹ e massa da amostra em torno de 70 mg. As amostras foram inicialmente submetidas a um recozimento prolongado de 120 horas a 850 °C para homogeneização. No equipamento de análise térmica diferencial clássica foram utilizados seis cilindros com cerca de 10 mm de altura e 5,0 mm de diâmetro cada um. Nesses cilindros foram feitos pequenos orifícios para a introdução do termopar durante o ensaio. As amostras foram submetidas a têmpera a partir de 850 °C e resfriadas em água gelada.

O aparelho de DTA clássico é formado por um suporte contendo dois termopares de Cromel-Alumel, um tubo de Vickor e um forno. A amostra foi colocada em um dos termopares e no outro foi colocado um pedaço de cobre puro, usado como referência, com as mesmas dimensões da amostra. O suporte com os termopares foi colocado dentro de um tubo de Vickor e o tubo foi introduzido no forno, para aquecimento controlado entre 100 e 900 °C, com uma razão de aquecimento igual a 20 °C min⁻¹. Na extremidade do suporte, localizada fora do forno, estavam os terminais dos termopares, que foram conectados a um multímetro HP 34401A, de 6,5 dígitos, para registro da diferença de potencial produzida nos termopares. A temperatura do forno foi monitorada por um outro termopar de Cromel-Alumel, conectado a uma placa interfacial MQ 112 da Micro-Química, que controlava o aquecimento do forno. A aquisição dos dados foi feita através de um microcomputador e os dados foram analisados utilizando um programa gráfico.

As técnicas eletroquímicas utilizadas foram potencial em circuito aberto (OCP) e polarização potenciodinâmica (PDS). Para os ensaios foi empregado um Potenciostato Microquímica, modelo MQPG 01, do laboratório de Eletroquímica e Materiais, GEMAT, do Departamento de Físico-Química, do Instituto de Química de Araraquara. A solução eletrolítica utilizada foi a solução NaCl 3,5%(m/v) à temperatura ambiente e a velocidade de varredura de 0,166 mV/s.

Os ensaios eletroquímicos de corrosão foram realizados nas ligas Cu-6%Al, Cu-6%Al-4%Ag, Cu-6%Al-6%Ag, Cu-6%Al-8%Ag, Cu-6%Al-10%Ag e Cu-6%Al-12%Ag, inicialmente submetidas ao recozimento prolongado e em seguida a têmpera a partir de 850 °C. Foram obtidas cinco replicatas para cada liga em estudo. Os resultados provenientes destas medidas foram tomados independentemente, pois a superfície eletródica era renovada a cada novo ensaio.

A célula eletroquímica, figura 5, consiste de um copo de vidro PYREX de 3 cm de diâmetro com uma aba de vidro soldada na sua parte inferior, para prender um anel de Nylon de 4 mm de altura e 2 cm de diâmetro. No fundo do copo existe um orifício central de 4 mm de diâmetro, onde nas bordas coloca-se um anel (O-Ring) de Viton que veda o eletrodo de trabalho, quando pressionado contra um disco de Nylon de 5 cm de diâmetro. O contato elétrico com o eletrodo de trabalho é feito por um parafuso preso nesse disco. Para aumentar a área de contato foi soldado, neste parafuso, uma placa de cobre.

A célula possui o eletrodo auxiliar de espiral de platina para manter o campo elétrico uniforme no disco do eletrodo de trabalho e para não haver passagem de corrente elétrica entre o eletrodo de referência. O eletrodo de referência empregado foi o de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$ num capilar de Luggin contendo NaCl 3,5% (m/v).

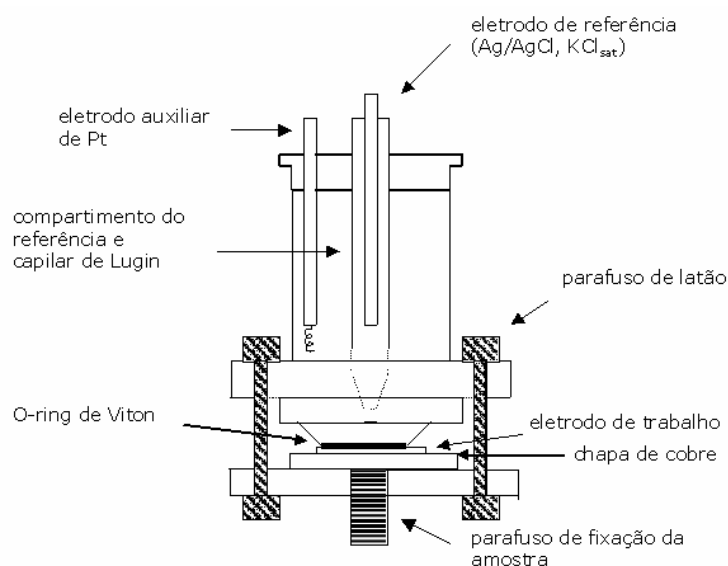


Figura 5 - Representação esquemática da célula (tipo Tait) utilizada nos ensaios eletroquímicos.

A célula eletroquímica utilizada (Tipo Tait) permite a utilização de eletrodos de trabalho de diferentes tamanhos e formas, elimina a necessidade de preparação mecânica especial além de facilitar a observação microscópica depois dos estudos eletroquímicos. Neste tipo de célula o eletrodo de trabalho é fixado na parte de baixo da célula com um O-Ring de Viton e os demais eletrodos são colocados na parte superior da célula.

Na análise dos dados de resistência de polarização utilizou-se análise de variância (ANOVA), regressão linear e intervalo de confiança para a média populacional.

4. Resultados e discussões

A análise térmica diferencial (DTA) consiste na medida da diferença de temperatura que pode existir entre uma substância (amostra) e outra substância de referência inerte quando ambos os materiais sofrem ao mesmo tempo um aquecimento ou resfriamento controlado. Através da análise térmica é possível detectar uma multiplicidade de transformações que podem ocorrer devido aos fenômenos físicos ou químicos.

A figura 6 mostra as curvas DTA obtidas para as ligas Cu-6%Al-X%Ag (X = 0, 4, 6, 8, 10 e 12) após recozimento prolongado a 850 °C durante 120 horas. Nessas curvas pode-se observar a presença de um pico endotérmico em torno de 800 °C que aumenta sua intensidade com a concentração de Ag. Segundo dados da literatura [6,8], esse pico está relacionado à dissolução máxima da fase rica em prata em ligas do sistema Cu-Al com concentração de Al na região da fase α .

As curvas DTA da figura 7 foram obtidas para as ligas Cu-6%Al-X%Ag (sendo X =0, 4, 6, 8, 10 e 12), inicialmente submetidas a um recozimento prolongado durante 120 horas e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 850 °C, para dissolução de Ag nas amostras. Nessas curvas é possível observar a presença de um pico exotérmico, em torno de 480 °C, que aumenta sua intensidade e desloca-se para temperaturas menores com o aumento da concentração de Ag. Segundo dados da literatura [9,11], esse pico pode ser atribuído à precipitação da fase rica em prata.

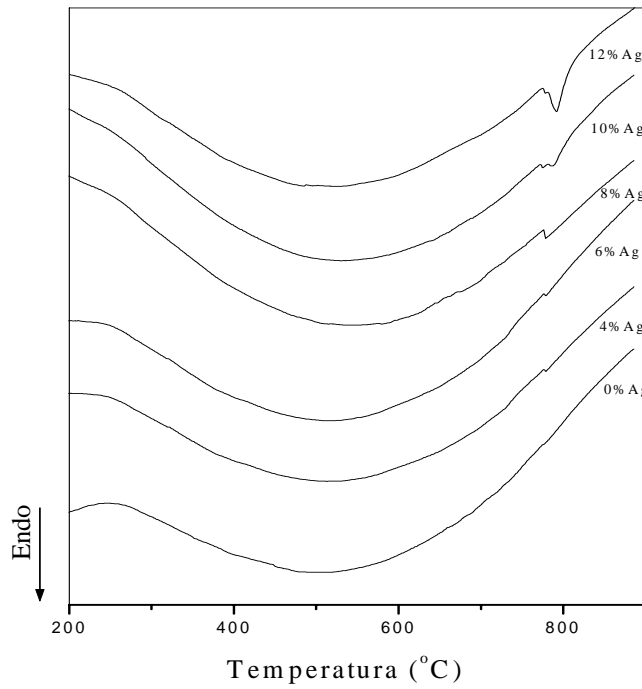


Figura 6. Curvas DTA obtidas para as ligas de Cu-6%Al-X%Ag (X = 0,4,6,8,10 e 12) recozidas, com razão de aquecimento igual a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. (a) Cu-6%Al (b) Cu-6%Al-4%Ag (c) Cu-6%Al-6%Ag (d) Cu-6%Al-8%Ag (e) Cu-6%Al-10%Ag (f)Cu-6%Al-12%Ag.

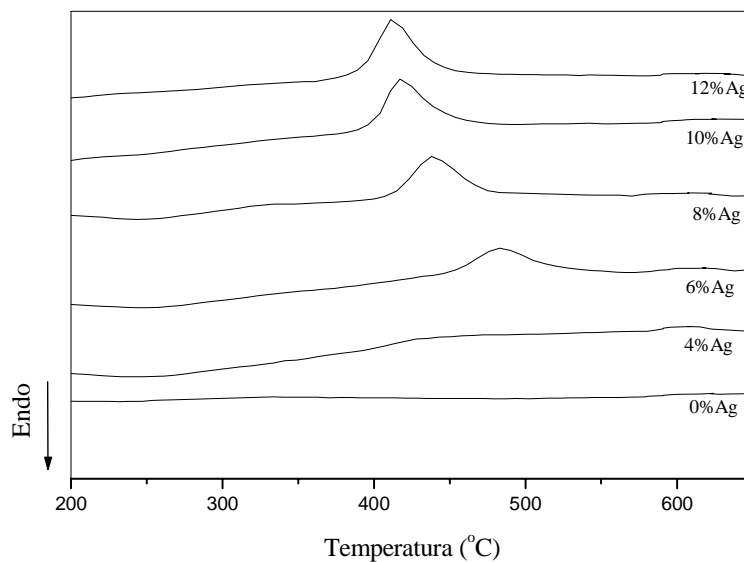


Figura 7. Curvas DTA obtidas com razão aquecimento igual a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para as ligas de Cu-6%Al-X%Ag submetidas a têmpera a partir de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O gráfico da figura 8-a mostra a curva de variação da microdureza com a concentração de Ag, obtida para as ligas submetidas ao recozimento prolongado. Nessa curva é possível verificar que os valores de microdureza das ligas aumentam até atingir um valor máximo, em torno de 124 HV e acima de 6%Ag o valor da microdureza apresenta um pequeno aumento, indicando que a partir desse ponto ocorre uma variação pouco efetiva dos valores da microdureza em relação ao aumento da concentração de Ag. No gráfico da figura 8-b, obtido para amostras submetidas a têmpera a partir de 850  C, pode-se verificar que a curva apresenta um perfil similar àquele observado para as amostras recozidas, mostrando apenas um deslocamento para valores mais baixos de microdureza.

Os valores mais elevados de microdureza correspondem às ligas com adi o de prata quando submetidas ao recozimento. Isso está associado com a presença de precipitados ricos em Ag formados durante o resfriamento lento das amostras, como mostrado nos difratogramas de raios X da figura 9, obtidos para as amostras submetidas a recozimento. Nas amostras submetidas a têmpera (fig. 8-b), a prata está quase toda dissolvida na fase α -Cu-Al, como mostrado nos difratogramas de raios X da figura 10 que não há a presença de picos de Ag, tendo assim uma influência menor na microdureza das ligas. O aumento na microdureza das ligas recozidas e submetidas a têmpera deve estar associado ao fato da prata possuir um raio at mico semelhante ao cobre e maior que o alumínio, devendo assim distorcer a rede da matriz Cu-Al e modificar sua microdureza.

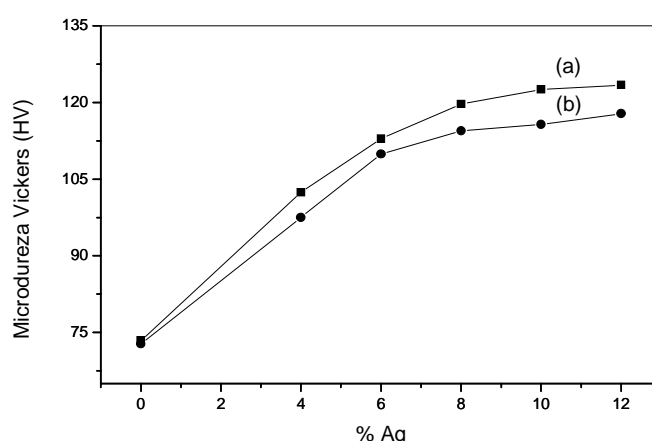


Figura 8. Varia o da microdureza com a porcentagem de Ag, (a) para as ligas submetidas ao recozimento prolongado (b) para as ligas submetidas a têmpera a partir de 850  C.

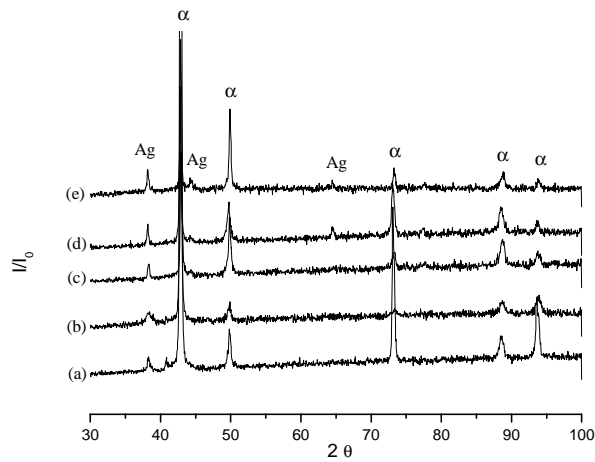


Figura 9. Difratomogramas de raios X obtidos para as amostras submetidas a recozimento prolongado; (a) Cu-6%Al-4%Ag, (b) Cu-6%Al-6%Ag, (c)Cu-6%Al-8%Ag, (d) Cu-6%Al-10%Ag, (e) Cu-6%Al-12%Ag.

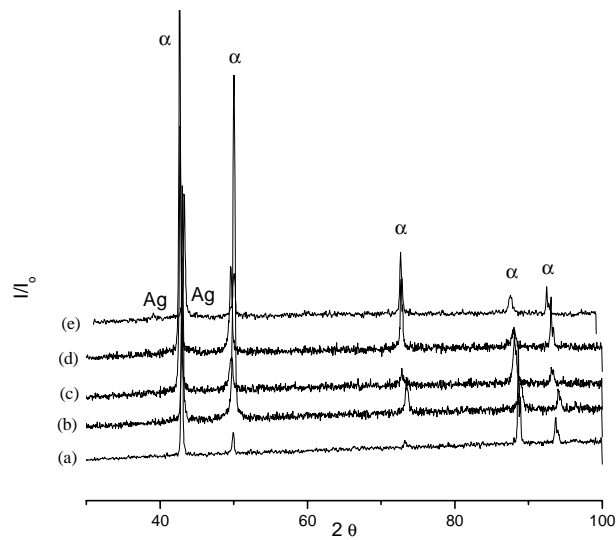


Figura 10. Difratomogramas de raios X obtidos para as amostras submetidas a têmpera a partir de 850 C; (a) Cu-6%Al-4%Ag, (b) Cu-6%Al-6%Ag, (c)Cu-6%Al-8%Ag, (d) Cu-6%Al-10%Ag, (e) Cu-6%Al-12%Ag.

A figura 11 mostra as curvas de variação da microdureza com a temperatura de têmpera. Para a obtenção dessas curvas, as ligas recozidas foram inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 °C. A temperatura utilizada para dissolução máxima de Ag nas ligas estudadas foi de 850 °C, pois a prata deve atingir sua dissolução máxima em torno de 750 °C, como visto nas curvas de análise térmica da figura 6. Na seqüência, as amostras inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 °C foram submetidas a têmperas sucessivas, no intervalo de temperaturas de 100 a 850 °C. As amostras foram mantidas por 1 hora em cada temperatura e então resfriadas em gelo fundente, caracterizando assim um processo isocrônico. Cada valor da microdureza corresponde à média de 10 impressões para cada temperatura.

A curva obtida para a liga Cu-6%Al foi incluída na figura 11 para mostrar que não ocorre endurecimento sem a adição de prata, o que já era esperado de acordo com a literatura, uma vez que até em torno de 8,5% em massa a solubilidade do alumínio no cobre é completa [5], não sendo possível obter, nesse intervalo de composição, uma resposta a tratamentos de endurecimento por envelhecimento. As amostras com adições de Ag mostraram um máximo no valor da microdureza no intervalo de temperaturas entre 300 e 500 °C. Esses máximos aumentam e são deslocados para temperaturas mais baixas com a concentração de Ag.

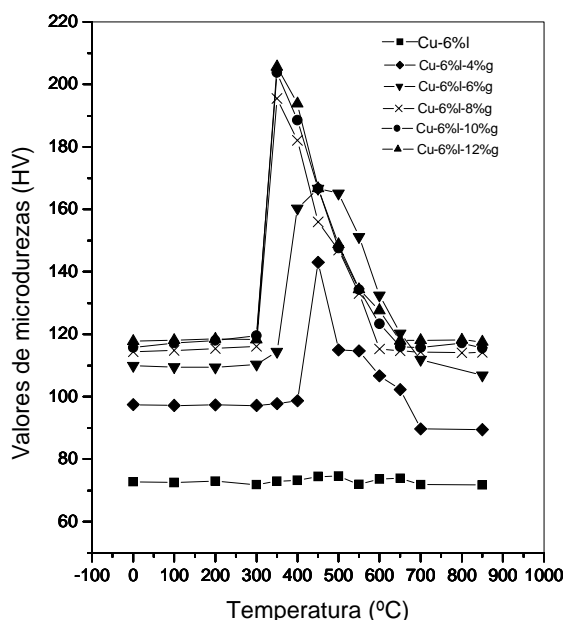


Figura 11. Variação isocrônica da microdureza das ligas Cu-6%Al e Cu-6%Al-X%Ag (X = 0, 4, 6, 8, 10, 12% Ag) em função da temperatura de têmpera.

As micrografias das figuras 12 a 15, os espectros de EDX da figura 16 e os difratogramas de raios X das figuras 17 a 21 mostram que o valor máximo da microdureza, verificado nas curvas da figura 11, pode estar associado ao aumento na quantidade de precipitados ricos em Ag nos contornos de grão da fase α -(Cu-Al). Nas figuras 17 a 21, as amostras foram inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850  C, para solubiliza o da prata, e em seguida foram submetidas a têmperas sucessivas a partir de 350 e 600  C.

A diminui o da temperatura de rea o de precipita o com o aumento da concentra o de Ag, nas figuras 7 e 11, pode ser relacionada com o aumento no número de pares atômicos formados com o aumento da concentra o de Ag.

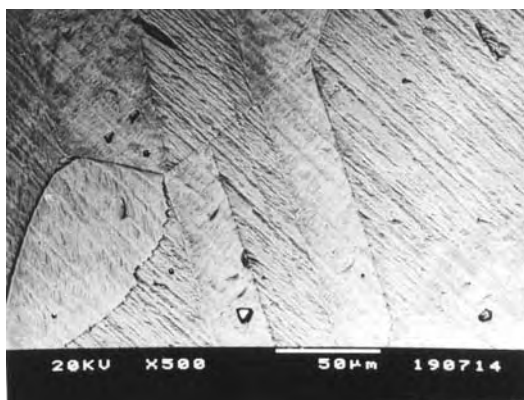
Sabe-se que a energia de Gibbs de um sistema pode ser definida como:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

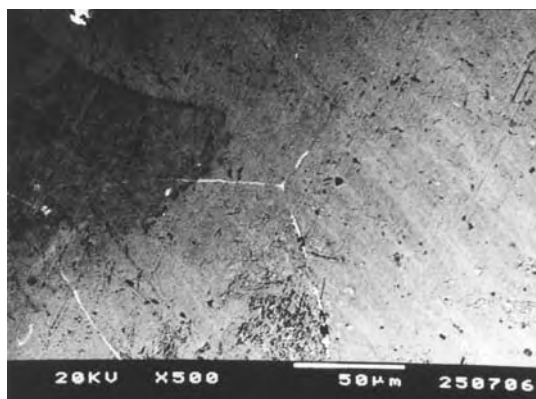
No equilíbrio $\Delta G = 0$, e a equa o (6) pode ser reescrita como

$$T_{\text{trs}} = \Delta H / \Delta S \quad (7)$$

Se o intervalo de temperaturas no qual a transi o ocorre   pequeno, ΔH pode ser considerado constante e, então, ΔS será o maior responsável pela mudança na temperatura de transi o da rea o. Com o aumento no número de átomos de Ag surge a possibilidade de novos pares de intera o no sistema, os pares Cu-Ag, Ag-Al e, principalmente, Ag-Ag. Isso contribui para o aumento da entropia do sistema e conseqüentemente diminui a temperatura na qual ocorre a precipita o da prata. Assim, os resultados obtidos na figura 7 parecem indicar um limite para a solubilidade da prata na liga Cu-6%Al, que seria em torno de 6%Ag.

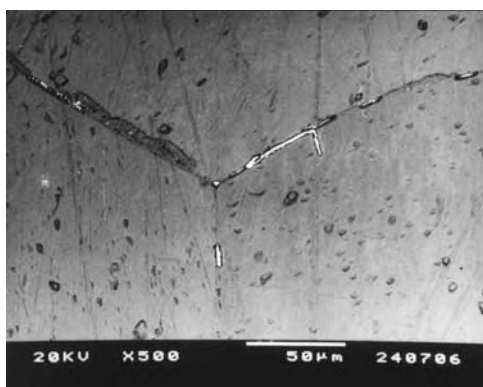


(a)

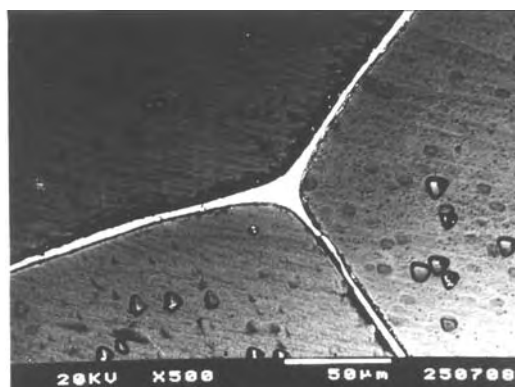


(b)

Figura 12. Micrografias eletrônicas de varredura (BEI, 500x) obtidas para a liga Cu-6%Al-4%Ag (a) submetida a têmpera a partir de 100°C e (b) submetida a têmpera a partir de 450°C.

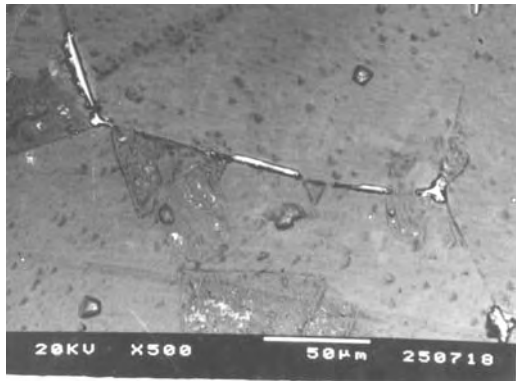


(a)

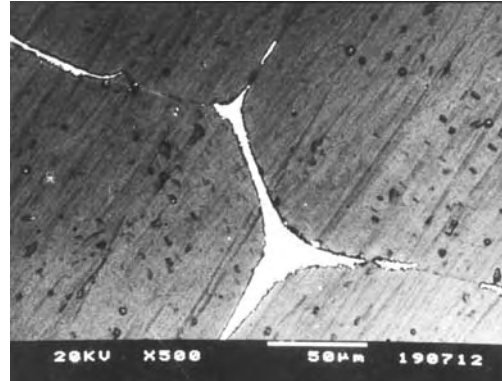


(b)

Figura 13. Micrografias eletrônicas de varredura (BEI, 500x) obtidas para a liga Cu-6%Al-8%Ag (a) submetida a têmpera a partir de 100°C e (b) submetida a têmpera a partir de 350°C.

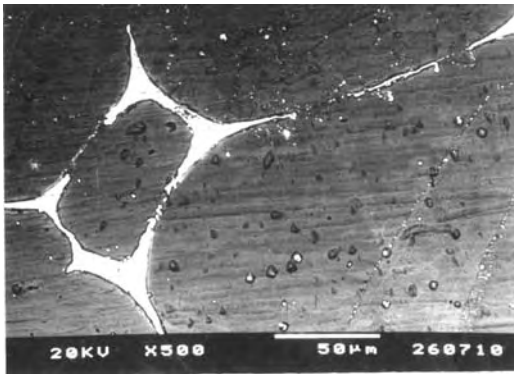


(a)

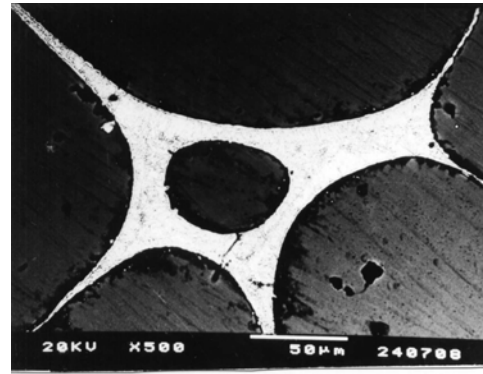


(b)

Figura 14. Micrografias eletrônicas de varredura (BEI, 500x) obtidas para a liga Cu- 6%Al-10%Ag (a) submetida a têmpera a partir de 100°C e (b) submetida a têmpera a partir de 350°C.



(a)



(b)

Figura 15. Micrografias eletrônicas de varredura (BEI, 500x) obtidas para a liga Cu-6%Al-12%Ag (a) submetida a têmpera a partir de 100 °C e (b) submetida a têmpera a partir de 350 °C.

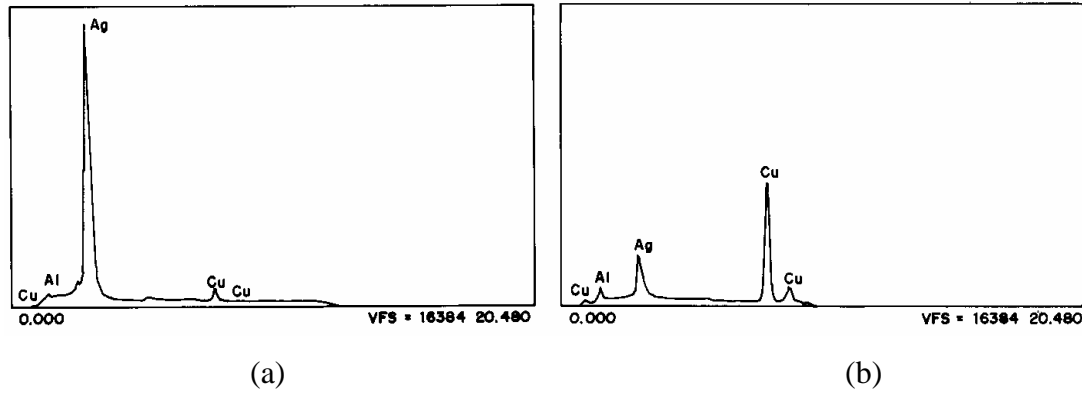


Figura 16. Espectros de EDX obtidos a partir da figura 15-b: (a) no contorno do grão e (b) no centro do grão.

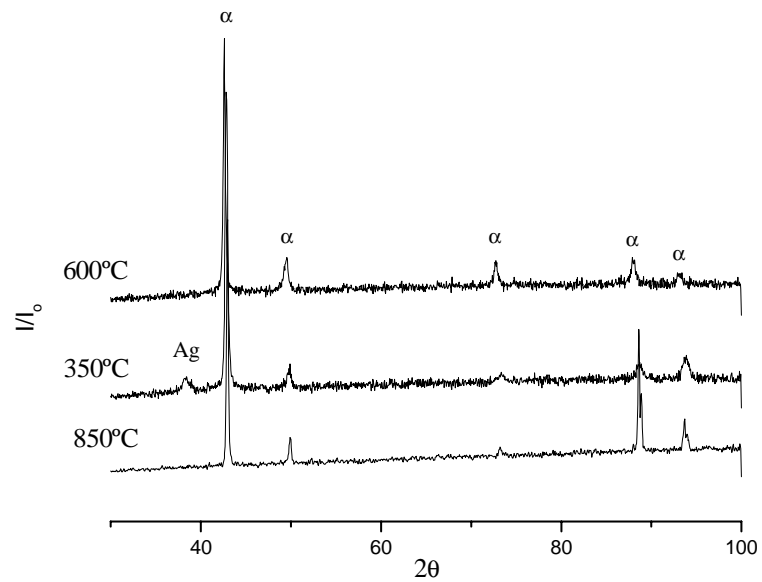


Figura 17. Difratogramas de raios X obtidos para a liga Cu-6%Al-4%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 850 °C.

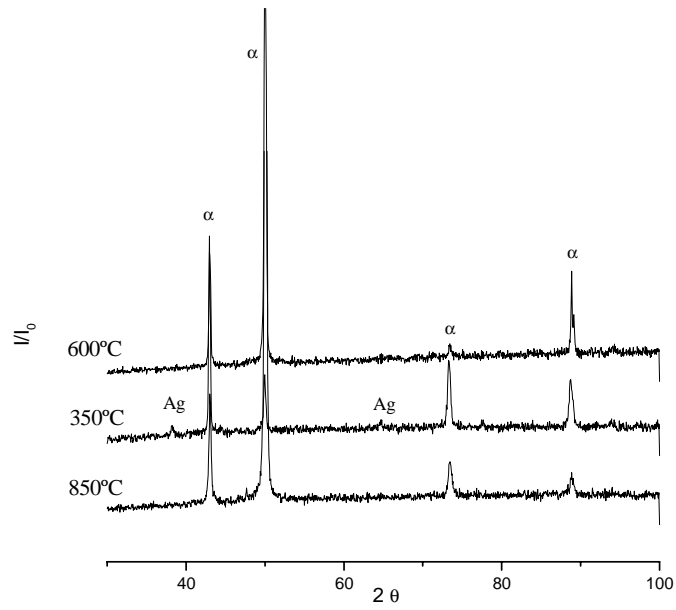


Figura 18. Difratomogramas de raios X obtidos para a liga Cu-6%Al-6%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 850  C.

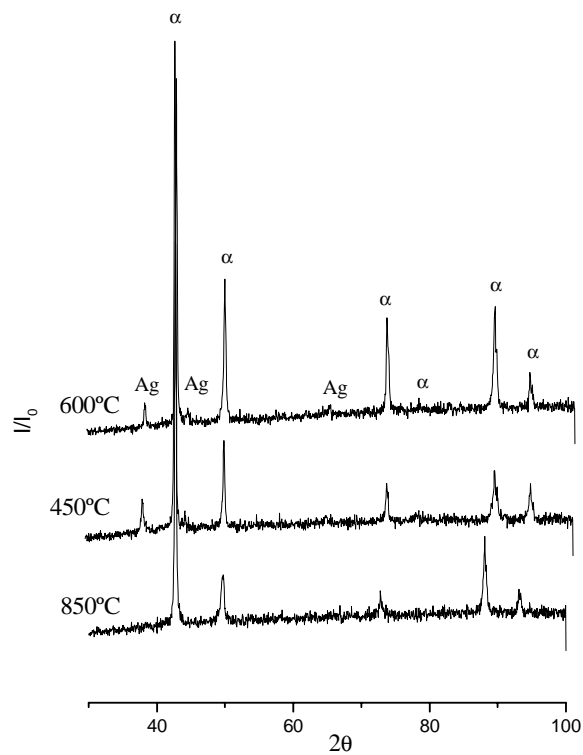


Figura 19. Difratomogramas de raios X obtidos para a liga Cu-6%Al-8%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 850  C.

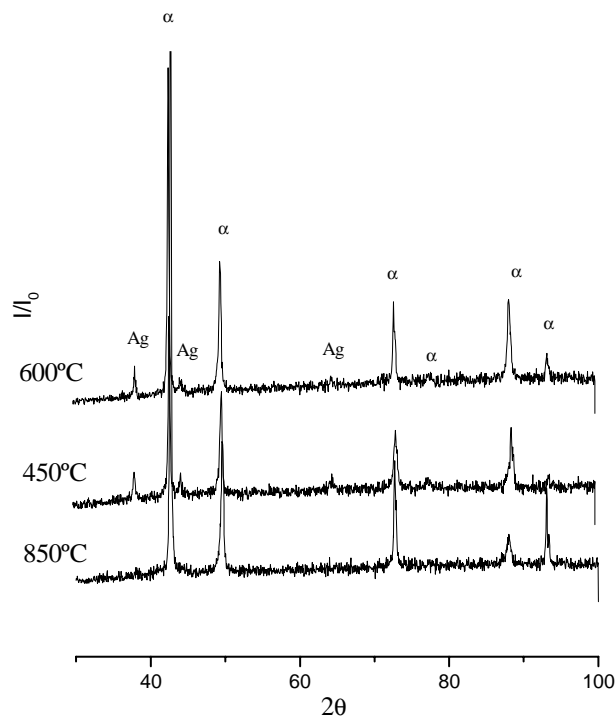


Figura 20. Difratomogramas de raios X obtidos para a liga Cu-6%Al-10%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 850  C.

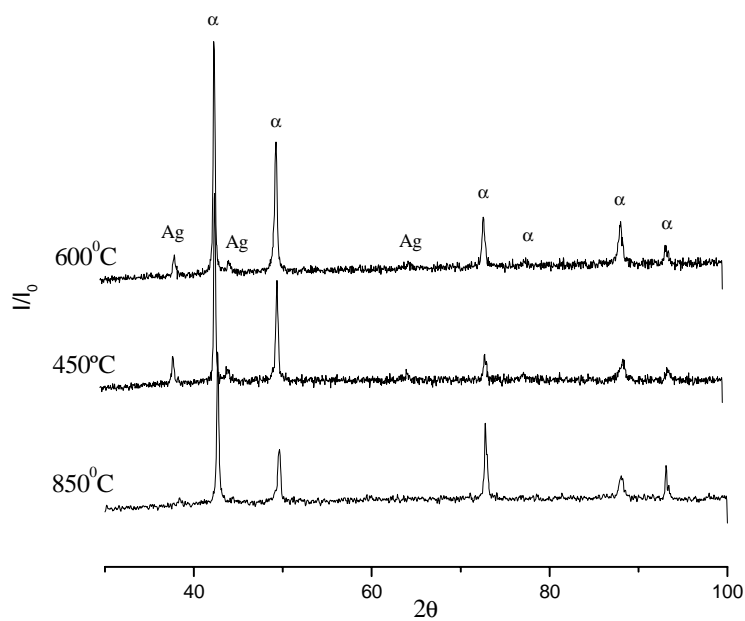


Figura 21. Difratomogramas de raios X obtidos para a liga Cu-6%Al-12%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 850  C.

Sabe-se que a relação $e^{-E_a/RT}$, onde E_a é a energia de ativação para o processo analisado, R a constante dos gases e T é a temperatura absoluta, está associada com a fração de partículas com energia suficiente para sobrepor a barreira de ativação [37]. Portanto, pode-se considerar que durante a têmpera a partir de 850 °C quase toda a prata disponível é dissolvida na matriz, ficando susceptível à precipitação. Com o aumento da temperatura de têmpera, durante o processo isocrônico, a fração de Ag precipitada aumenta até um valor máximo, como previsto pela distribuição de Boltzmann. Este valor máximo deve corresponder ao máximo da microdureza nas curvas da figura 11, ou seja, ao pico de microdureza. Dessa forma, os máximos na figura 11 estão relacionados à maior fração possível de precipitados formados em um dado intervalo de tempo constante. Isso indica que a velocidade máxima para a reação de precipitação na liga Cu-6%Al com adições de Ag é atingida no intervalo de 300 a 500 °C, para as composições estudadas.

Para o estudo da cinética da reação de precipitação de Ag na liga Cu-6%Al, foram escolhidas cinco temperaturas de envelhecimento, em torno do intervalo correspondente ao máximo das curvas da figura 11.

As medidas de variação da microdureza com o tempo de envelhecimento, nas temperaturas selecionadas, forneceram curvas sigmoidais, indicando um comportamento similar em todas as composições estudadas, como mostrado nas figuras 22 a 26. Utilizando um método não-linear de mínimos quadrados [38], a equação de Johnson-Mehl-Avrami, escrita na forma [39]:

$$HV(t) = HV_{\infty} - (HV_{\infty} - HV_0) \exp[(-kt)^n] \quad (8)$$

onde $HV(t)$ é o valor da microdureza no tempo t , k e n são parâmetros cinéticos, HV_{∞} é o valor de microdureza quando a reação de precipitação já foi completada e HV_0 é o valor inicial da microdureza a uma dada temperatura, foi ajustada aos pontos experimentais das figuras 22 a 26.

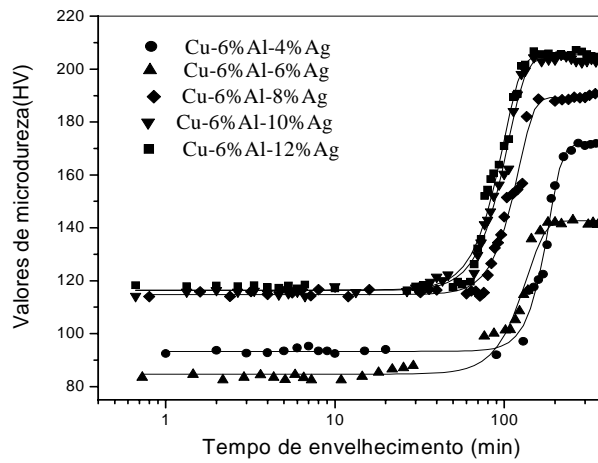


Figura 22. Curvas de variação da microdureza com o tempo de envelhecimento na temperatura de 250 °C.

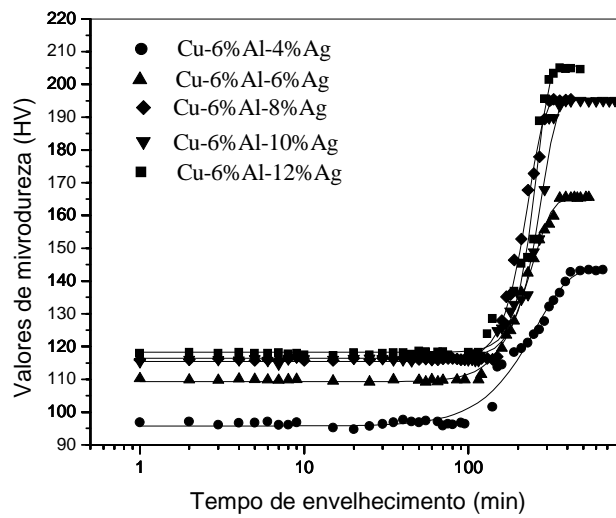


Figura 23. Curvas de variação da microdureza com o tempo de envelhecimento na temperatura de 300 °C.

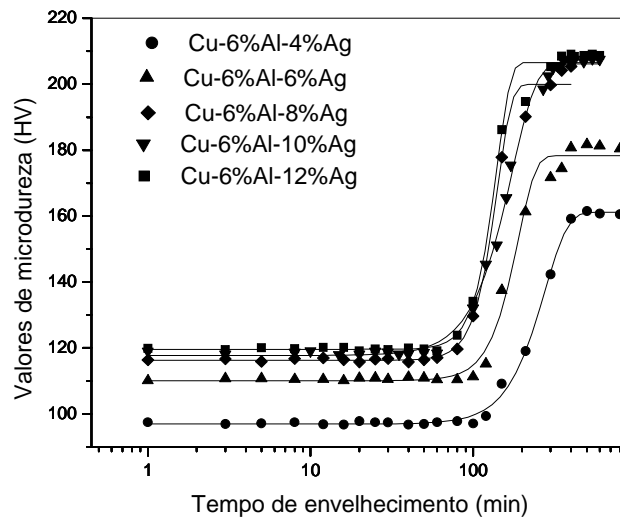


Figura 24. Curvas de variação da microdureza com o tempo de envelhecimento na temperatura de 350 °C.

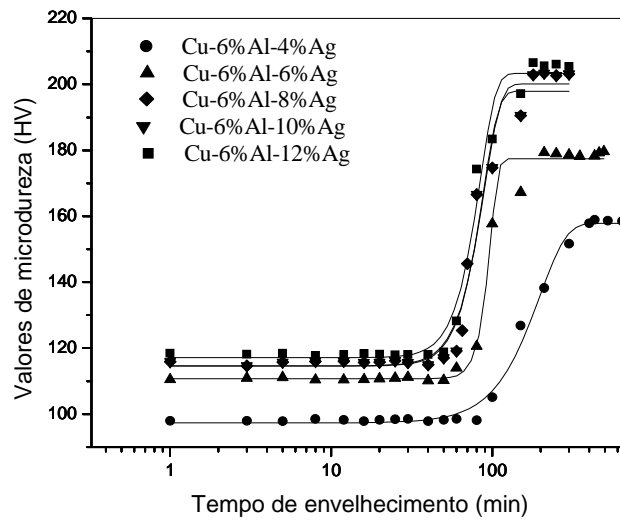


Figura 25. Curvas de variação da microdureza com o tempo de envelhecimento na temperatura de 400 °C.

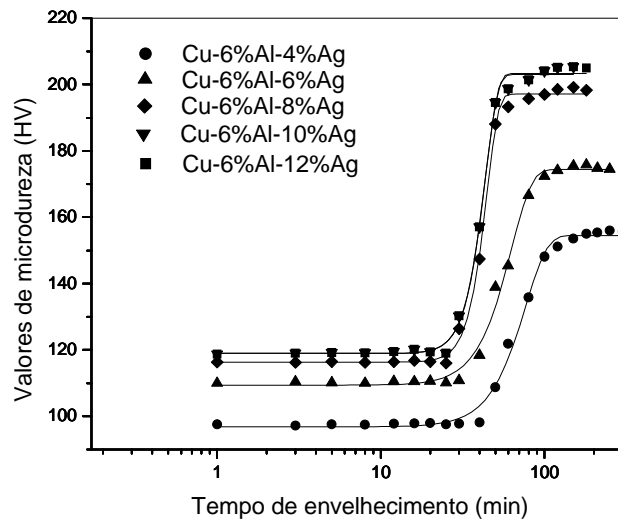


Figura 26. Curvas de variação da microdureza com o tempo de envelhecimento na temperatura de 450 °C.

Os dados experimentais da cinética química são registros de concentrações de reagentes e produtos em tempos diversos, sendo a temperatura geralmente mantida constante durante toda a experiência. Por outro lado, as expressões teóricas para as velocidades de reação em função das concentrações dos reagentes, e algumas vezes dos produtos, são equações diferenciais [40]. A variação da microdureza com o tempo de envelhecimento, nas curvas sigmoidais das figuras 22 a 26, pode ser associada à reação de precipitação de Ag, sendo o aumento da variação da microdureza com o tempo correspondente à taxa de precipitação de Ag. A derivada das curvas sigmoidais deve então fornecer a taxa de variação da velocidade da reação de precipitação. Assim, foram obtidas as derivadas das curvas ajustadas, pela equação (8), aos pontos experimentais nas figuras 22 a 26, fornecendo os gráficos mostrados nas figuras 27 a 31. Essas figuras mostram curvas, onde o ponto de máximo representa a velocidade máxima da reação de precipitação.

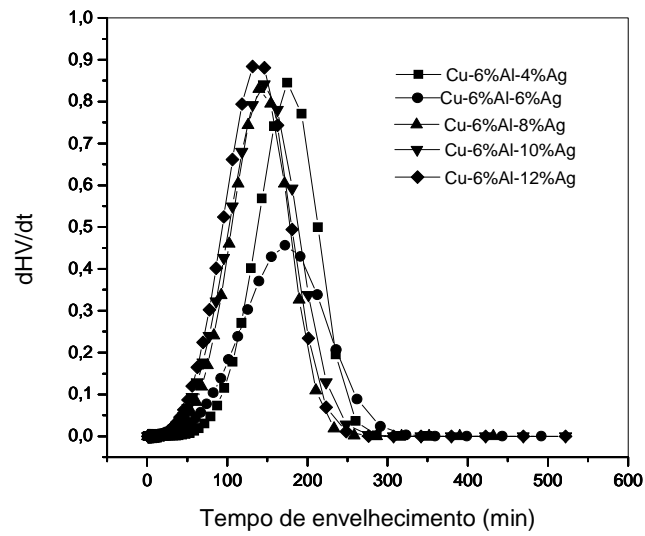


Figura 27. Gráficos de dHV/dt em função do tempo de envelhecimento na temperatura de 250 °C.

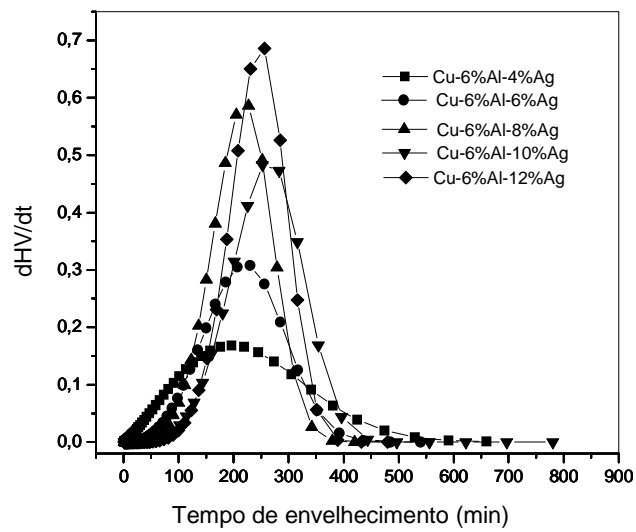


Figura 28. Gráficos de dHV/dt em função do tempo de envelhecimento na temperatura de 300 °C.

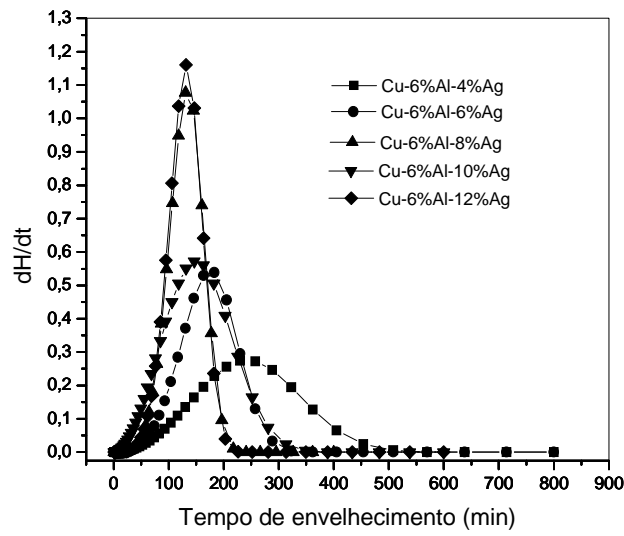


Figura 29. Gráficos de dH/dt em função do tempo de envelhecimento na temperatura de 350 °C.

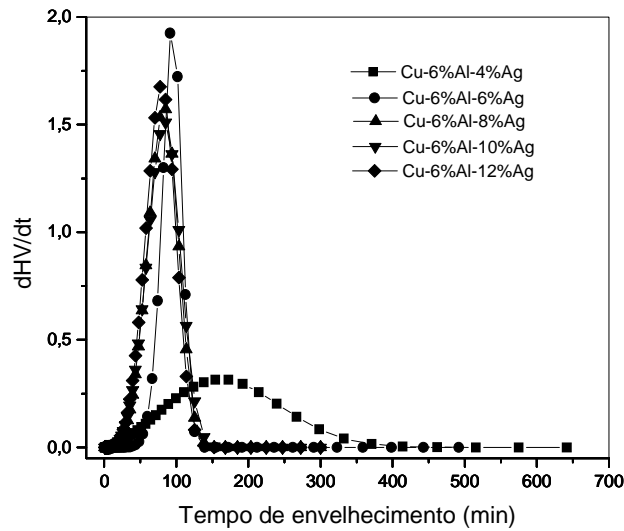


Figura 30. Gráficos de dHV/dt em função do tempo de envelhecimento na temperatura de 400 °C.

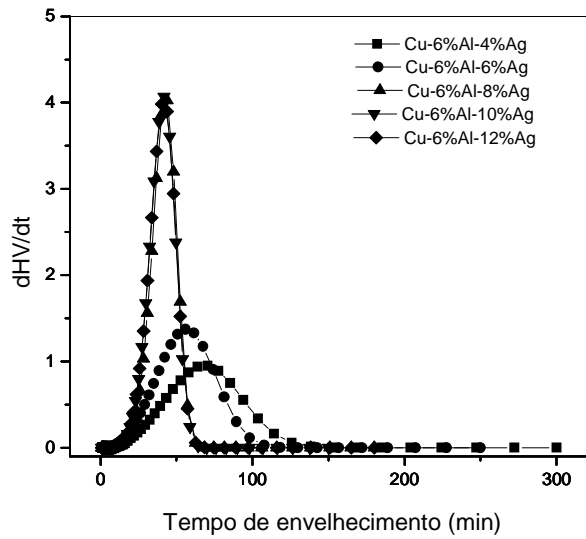


Figura 31. Gráficos de dHV/dt em função do tempo de envelhecimento na temperatura de 450 °C.

A equação de velocidade da reação de precipitação de Ag na liga Cu-6%Al pode então ser escrita como:

$$\frac{d HV}{dt} = k_{ap} [Ag]^n \quad (9)$$

Essa equação pode ser linearizada, obtendo-se:

$$\log \frac{d HV}{dt} = n \log [Ag] + \log k_{ap} \quad (10)$$

Considerando os valores máximos da velocidade de reação para todas as ligas estudadas, em cada temperatura de envelhecimento e o valor correspondente da concentração de Ag, a equação (10) permite obter gráficos lineares para cada temperatura, com coeficiente angular correspondendo à ordem da reação de precipitação (n) e com o coeficiente linear correspondendo ao logaritmo da constante aparente de velocidade (k_{ap}).

As figuras 32 a 36 mostram as retas para cada temperatura em todas as composições estudadas. Na figura 32, correspondente à temperatura de 250°C, os

resultados indicam que o valor da ordem de reação se aproxima de zero para todas as composições consideradas. Nas figuras 33 a 36, correspondentes respectivamente às temperaturas de 300, 350, 400 e 450 °C, os resultados indicam uma mudança na ordem da reação para as ligas contendo 4 e 6%Ag. Essas ligas apresentam ordem de reação aproximadamente igual a 2, enquanto as demais ligas, com 8, 10 e 12%Ag, continuam apresentando ordem de reação de precipitação próxima de zero.

Os valores obtidos para as constantes aparentes de velocidade das reações de precipitação estão mostrados na tabela 1.

Tabela 1 - Valores da ordem de reação (n) e das constantes aparentes de velocidades (k_{ap}).

T(°C)	250	300		350		400		450	
N	0,09	0,34	1,78	0,13	1,95	0,15	2,37	0,02	2,01
k_{ap}	0,47	0,27	0,01	0,75	0,01	1,13	0,01	4,26	0,06

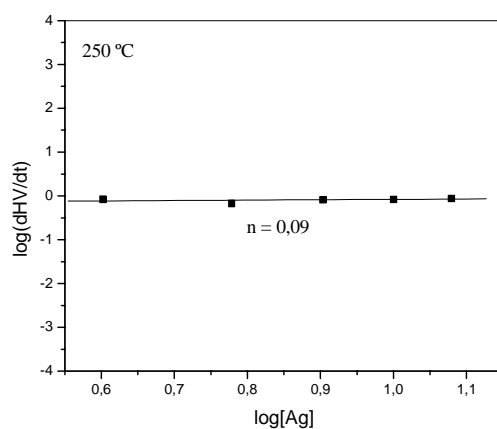


Figura 32. Gráfico de log(dHV/dt) em função da concentração de prata na temperatura de 250 °C.

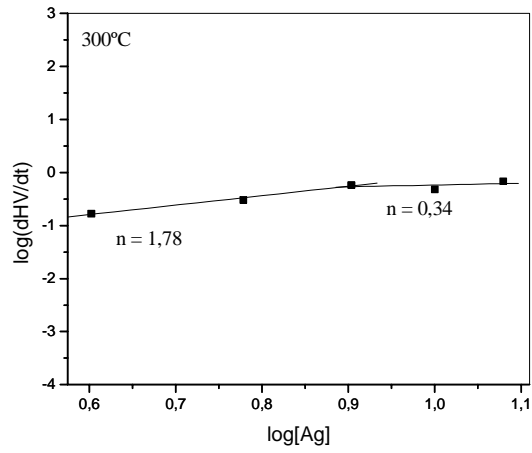


Figura 33. Gráfico de $\log(dHV/dt)$ em função da concentração de prata na temperatura de 300 °C.

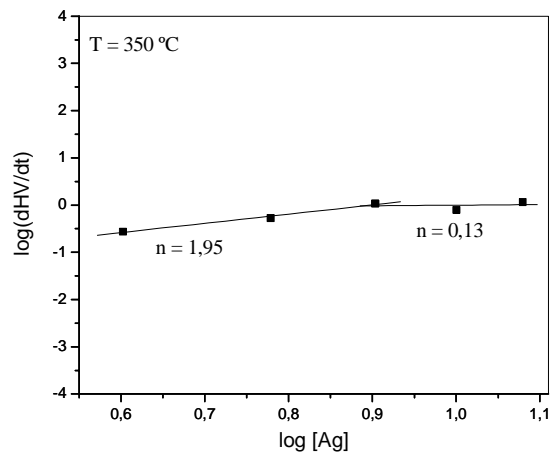


Figura 34. Gráfico de $\log(dHV/dt)$ em função da concentração de prata na temperatura de 350 °C.

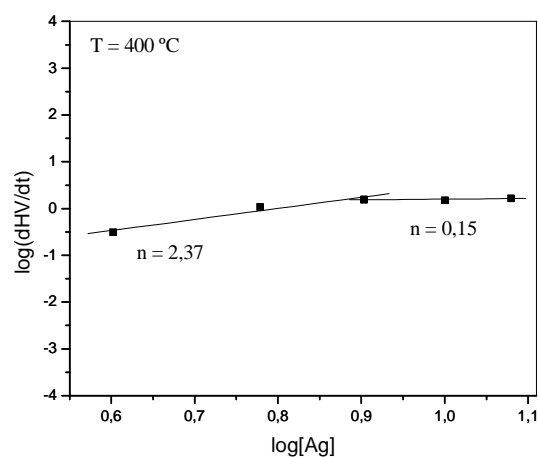


Figura 35. Gráfico de $\log(dHV/dt)$ em função da concentração de prata na temperatura de 400 °C.

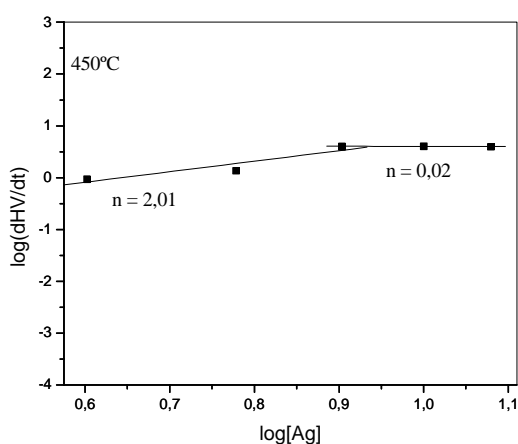


Figura 36. Gráfico de $\log(dHV/dt)$ em função da concentração de prata na temperatura de 450 °C.

As reações de segunda ordem são aquelas nas quais a velocidade da reação química é proporcional ao produto das concentrações de dois reagentes iguais ou diferentes. A lei de velocidade de ordem zero para uma reação química significa que a velocidade da reação é independente da concentração de qualquer reagente, ou seja, essas reações têm velocidade constante em todo o intervalo de tempo da reação. As reações de ordem zero ocorrem apenas em alguns sistemas heterogêneos nos quais o produto da reação é pouco solúvel.

Os dados da tabela 1 mostram que há uma mudança no mecanismo da reação com a variação da temperatura e da concentração de prata. Para as ligas com 4, 6, 8, 10 e 12%Ag envelhecidas a 250°C foi verificado que a reação de precipitação da Ag segue a tendência de um mecanismo de ordem zero em todo o intervalo de composições. Os resultados obtidos para as ligas com 4 e 6 %Ag envelhecidas no intervalo de temperaturas de 300 a 450°C mostram que a reação segue aproximadamente um mecanismo de segunda ordem, enquanto que para as ligas com 8, 10 e 12%Ag a reação de precipitação da prata tende a ocorrer através de um mecanismo ordem zero.

A ocorrência de reação de ordem zero para todas as ligas estudadas, na temperatura de envelhecimento de 250°C deve estar associada com características do processo de difusão da Ag para os contornos de grão da matriz rica em cobre. Como a temperatura de envelhecimento é baixa (250°C), a energia disponível para a difusão de átomos de prata para os contornos de grão nas amostras com 4, 6, 8, 10 e 12%Ag deve ser mais baixa, quando comparada com as demais temperaturas de envelhecimento (300, 350, 400 e 450°C), o que não deve permitir que uma grande quantidade de átomos de Ag seja deslocada para os contornos de grão. Considerando que a energia disponível para o transporte de átomos de Ag é baixa para todas as amostras envelhecidas a 250°C, a quantidade de átomos transportados para os contornos de grão deve ser baixa e praticamente constante para todas as concentrações. Dessa forma, a velocidade da reação de precipitação será também baixa e praticamente constante, o que indica um processo de ordem zero, como observado na figura 32.

Com o aumento da temperatura de envelhecimento (300, 350, 400 e 450°C) a energia disponível para o transporte de átomos de Ag aumenta proporcionalmente ao fator $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ para todas as composições. Como a velocidade da reação de precipitação aumenta na mesma proporção, a fração de átomos de Ag que se difundirá em direção aos contornos de grão também será aumentada. Sendo assim, para as ligas com concentrações de 4, 6, 8, 10 e 12%Ag a quantidade de átomos de Ag que alcançarão os contornos de grão pode ser diferente para cada uma das amostras estudadas, o que pode tornar a velocidade da reação dependente da concentração. Para as ligas com 4, 6%Ag o processo de difusão é retardado, provavelmente devido a uma interação entre

os átomos de Ag e os átomos de Al dissolvidos na matriz, o que deve tornar o processo difusivo mais lento nestas amostras, fazer com que a formação dos precipitados de Ag fique dependente da presença do Al e que o mecanismo reacional seja de segunda ordem.

Como já observado anteriormente, o limite de solubilidade da Ag em ligas na região da fase α -(Cu) está em torno de 6% Ag. Portanto, nas ligas com 8, 10 e 12% Ag a presença de uma quantidade considerável de prata não dissolvida na matriz deve fazer com que a taxa de formação dos precipitados de Ag não seja mais influenciada pelo transporte de átomos de Ag para os contornos de grão, tornando novamente a reação independente da concentração de Ag e a velocidade da reação praticamente constante, sugerindo um mecanismo de ordem zero.

A dependência da velocidade da reação com a temperatura foi estabelecida por Arrhenius que, partindo da equação de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K_c}{dt} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (11)$$

e da relação

$$K_c = \frac{k_f}{k_b} \quad (12)$$

propôs que a variação da constante de velocidade de uma reação com a temperatura poderia ser expressa na forma:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (13)$$

onde E_a é a energia de ativação da reação.

Considerando E_a independente da temperatura e integrando, obtém-se:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (14)$$

onde $\ln A$ é a constante de integração. Assim,

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (15)$$

A é chamado fator de frequência ou fator pré-exponencial.

Segundo Arrhenius a equação (15) indica que as moléculas devem adquirir uma certa energia crítica E_a antes de poder reagir, sendo o fator de Boltzmann $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ a proporção das moléculas suscetíveis de adquirir a energia necessária [19].

A partir da equação (14) e considerando-se os valores das constantes aparentes de velocidade em cada temperatura de envelhecimento, foram obtidos os gráficos das figuras 37 e 38. Os coeficientes angulares das retas assim obtidas forneceram os valores da energia de ativação para as reações de precipitação de Ag de ordem zero e de segunda ordem. A energia de ativação (E_a) para a reação de ordem zero foi de aproximadamente 60 kJmol^{-1} e para a reação de segunda ordem foi de 33 kJmol^{-1} .

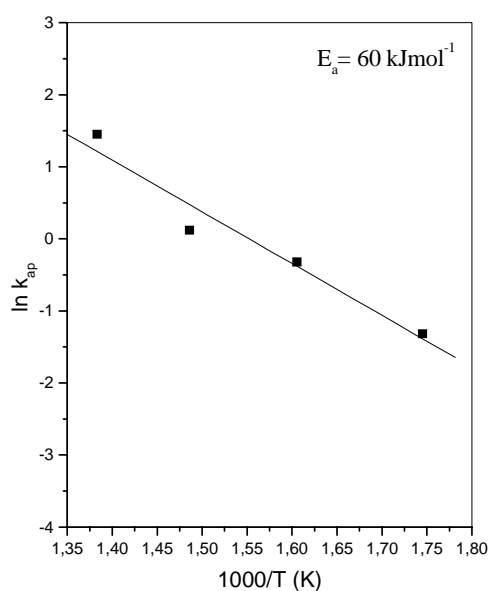


Figura 37. Gráfico de $\ln k_{ap}$ em função do inverso da temperatura absoluta para o processo de ordem zero.

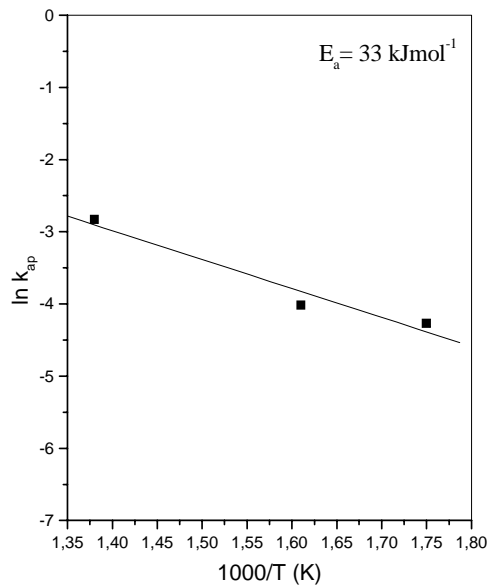


Figura 38. Gráfico de $\ln k_{ap}$ em função do inverso da temperatura absoluta para o processo de segunda ordem.

As mudanças no mecanismo da reação de precipitação de Ag na liga Cu-6%Al com adições de Ag podem ser ainda melhor destacadas a partir dos gráficos das figuras 37 e 38. O valor da energia de ativação para o processo de ordem zero é aproximadamente 50% maior que aquele obtido para o processo de segunda ordem. Durante a formação dos precipitados ricos em prata deve ocorrer uma difusão dos átomos de Ag para os contornos de grão da matriz do Cu-Al. Para as ligas com 4, 6%Ag o processo de difusão deve ser mais lento por conta da interação Ag-Al, como discutido acima. Portanto, a quantidade de átomos de Ag presentes na região interfacial do precipitado deve ser baixa e o potencial químico nessa região elevado. Isso deve aumentar a frequência de saltos da região interfacial em direção à superfície do precipitado, tornando a energia de ativação para a formação de precipitados de prata mais baixa. Nas ligas com adições de 8, 10 e 12%Ag, como já mencionado, há uma grande quantidade de átomos de Ag não dissolvidos na matriz Cu-Al. Quando átomos de Ag dissolvidos na matriz, durante o processo de difusão, atingem a região interfacial já deve existir muitos outros átomos de Ag nessa região, portanto o potencial químico nesse região deve ser baixo. Isso sugere que o número de saltos de átomos de Ag em direção à superfície do precipitado será menor, indicando que a

energia de ativação para o processo de ordem zero deve ser mais elevada quando comparada com a reação de segunda ordem.

Na equação de Arrhenius, equação (15), k pode ser considerada como proporcional à fração de partículas que pode adquirir energia suficiente para superar a barreira da energia de ativação, em uma determinada temperatura. Como já visto na discussão da ordem de reação, a reação de ordem zero prevê a existência de uma quantidade considerável de prata não dissolvida na matriz, fazendo com que a velocidade da reação não dependa da concentração. A existência dessa grande quantidade de prata não dissolvida corresponde a uma grande ocupação dos sítios vacantes, o que dificulta a chegada de novas partículas precipitadas e diminui a frequência de saltos das partículas do reagente. Essa baixa frequência equivale a uma fração pequena das partículas do reagente que podem atingir a energia mínima necessária para superar a barreira de ativação, ou seja, a um valor elevado da energia de ativação.

Após o estudo da cinética de precipitação de Ag nas ligas de Cu-6%Al-X%Ag ($X = 0, 4, 6, 8, 10$ e 12), foi realizada uma investigação sobre a resistência à corrosão das ligas estudadas, utilizando algumas técnicas eletroquímicas.

Um metal que sofre corrosão numa dada solução de baixa resistividade elétrica assume um potencial característico, o potencial de corrosão. Esse potencial é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com a polarização catódica ou, no caso de existir mais de uma curva de uma dada espécie, pela intersecção das curvas-soma. A medida do potencial de corrosão é designada como medida de potencial em circuito aberto[41].

Nas figuras 39 a 44 estão ilustradas as curvas de potencial em circuito aberto com o tempo obtidas para as ligas estudadas, para aproximadamente 7 horas de imersão em solução de NaCl 3,5% (m/v). Todas as ligas apresentaram comportamentos similares com o aumento dos valores de potencial logo após a imersão, no sentido anódico. Observa-se que as ligas atingem o estado estacionário em tempos diferentes e inferiores às horas de imersão. Para realização das replicatas, os ensaios eletroquímicos foram realizados após este tempo de imersão e as medidas tiveram a duração de 80 minutos para cada ensaio.

A maioria dos metais, principalmente dos que se passivam, apresentam uma película fina de óxido na sua superfície. Quando um metal desses é imerso numa

solução corrosiva, deve ocorrer inicialmente a dissolução dessa película. A diminuição do potencial, nos primeiros minutos de imersão do eletrodo no eletrólito pode ser associada a essa dissolução, mesmo que parcial, dos óxidos de cobre e de alumínio formados ao ar.

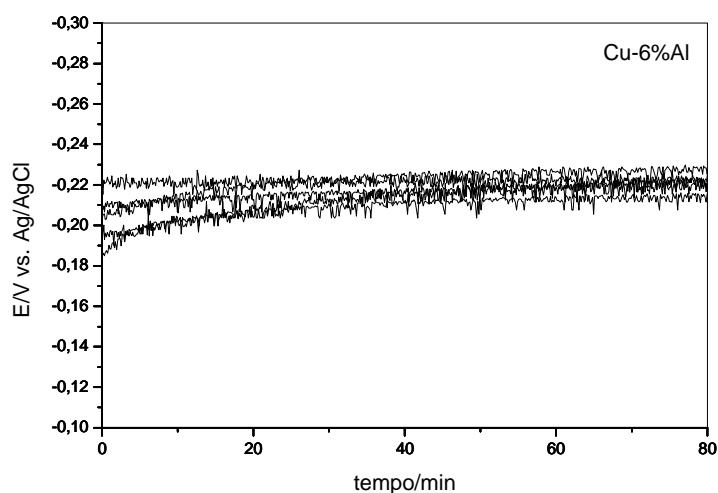


Figura 39. Replicatas das curvas de potencial de circuito aberto com o tempo obtidas para a liga Cu-6% Al em NaCl 3,5% (m/v).

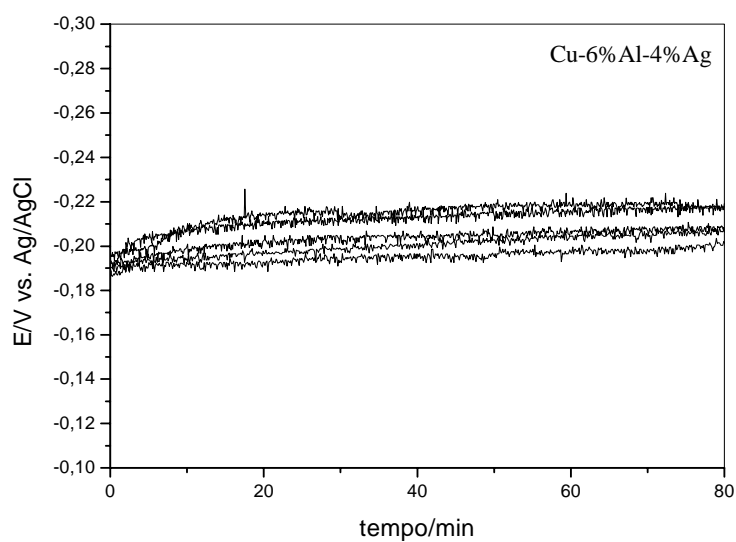


Figura 40. Replicatas das curvas de potencial de circuito aberto com o tempo obtidas para a liga Cu-6% Al-4% Ag em NaCl 3,5% (m/v).

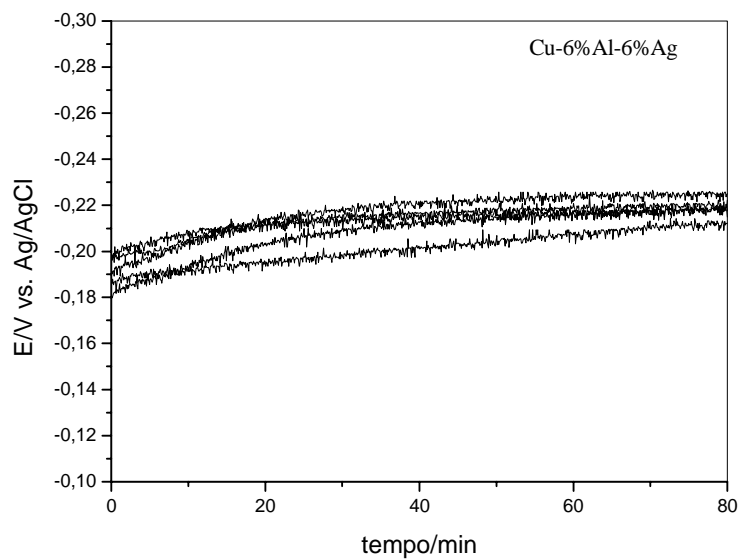


Figura 41. Replicatas das curvas de potencial de circuito aberto com o tempo obtidas para a liga Cu-6% Al-6% Ag em NaCl 3,5% (m/v).

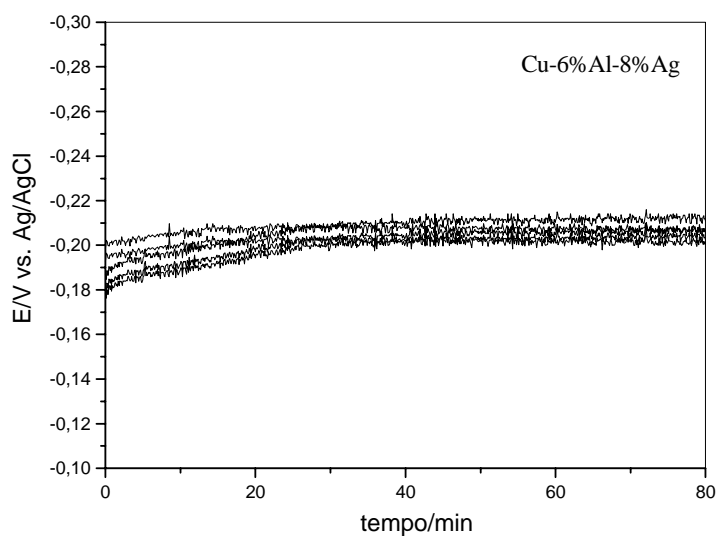


Figura 42. Replicatas das curvas de potencial de circuito aberto com o tempo obtidas para a liga Cu-6% Al-8% Ag em NaCl 3,5% (m/v).

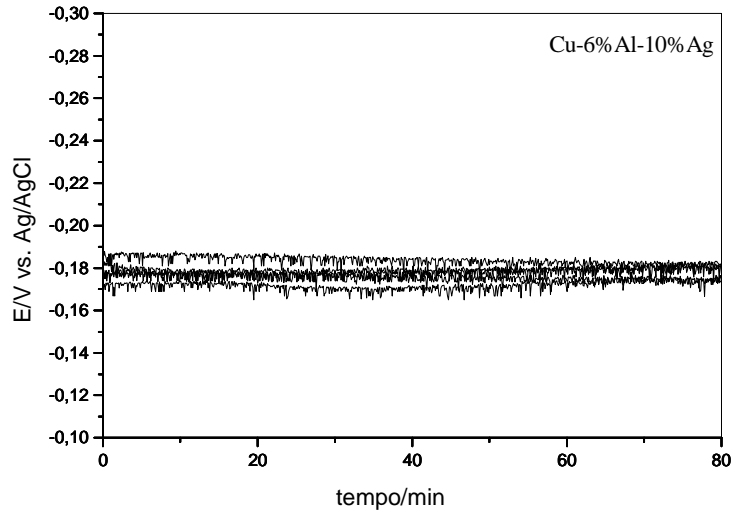


Figura 43. Replicatas das curvas de potencial de circuito aberto com o tempo obtidas para a liga Cu-6% Al-10% Ag em NaCl 3,5% (m/v).

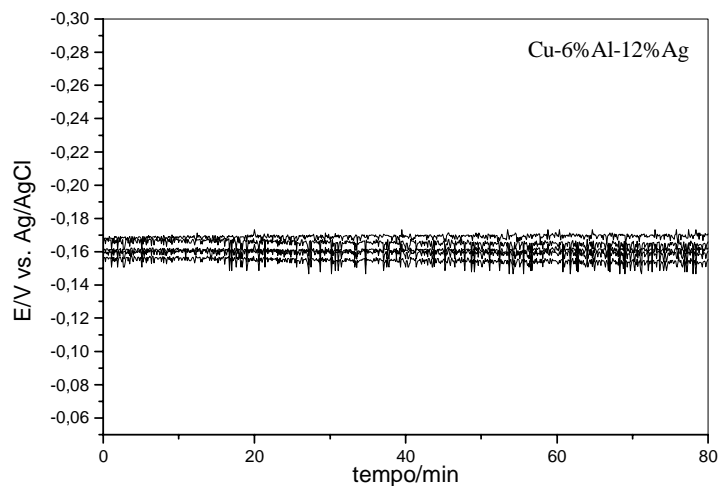


Figura 44. Replicatas das curvas de potencial de circuito aberto com o tempo obtidas para a liga Cu-6% Al-12% Ag em NaCl 3,5% (m/v).

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão (ou de equilíbrio) apresenta interesse tanto prático como teórico. [41]

Através dos gráficos de polarização potenciodinâmica é possível determinar o valor do potencial de corrosão, E_{corr} e a respectiva corrente de corrosão, I_{corr} .

As figuras 45 a 50 apresentam as curvas de polarização potenciodinâmica para as ligas estudadas. Essas ligas apresentam qualitativamente o mesmo comportamento nas regiões catódicas e anódicas das curvas de polarização.

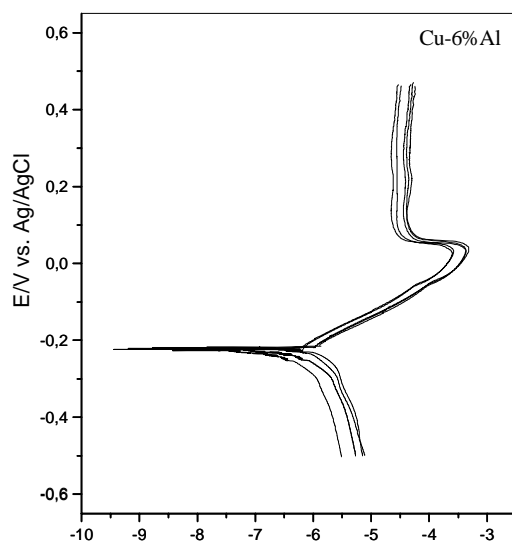


Figura 45 - Replicatas das curvas de polarização para a liga Cu-6%Al em NaCl 3,5% (m/v).

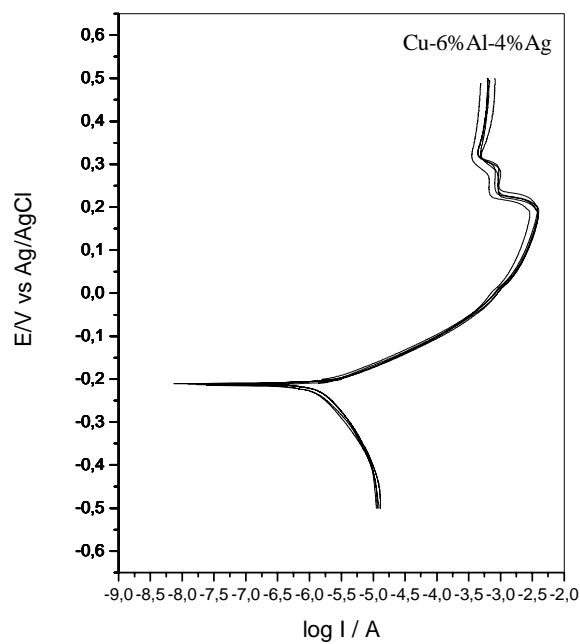


Figura 46 - Replicatas das curvas de polarização para a liga Cu-6%Al-4%Ag em NaCl 3,5% (m/v).

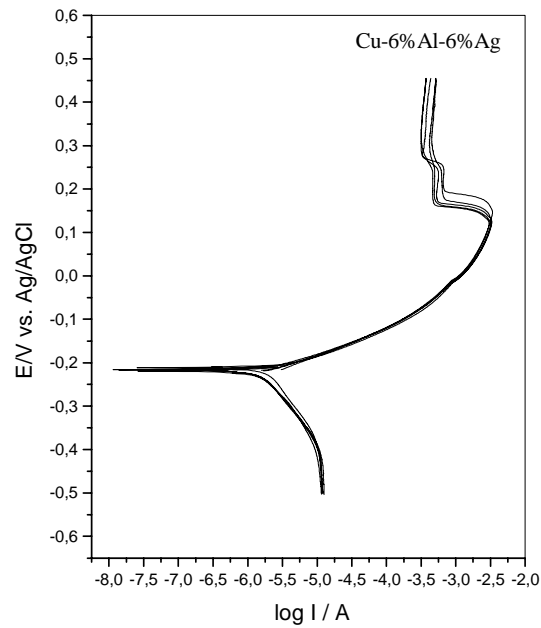


Figura 47 - Replicatas das curvas de polarização para a liga Cu-6%Al-6%Ag em NaCl 3,5% (m/v).

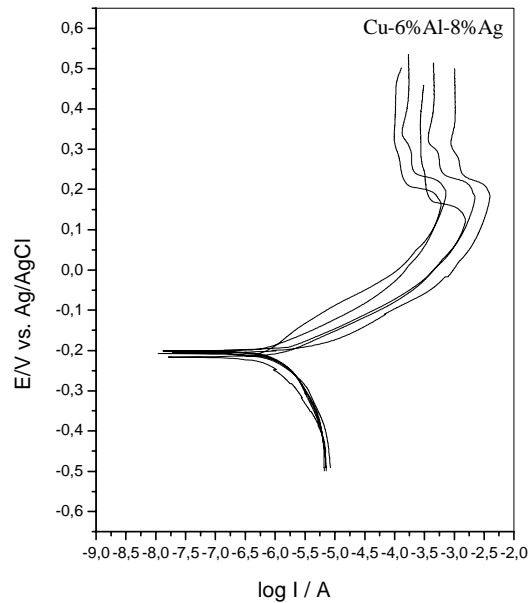


Figura 48 - Replicatas das curvas de polarização para a liga Cu-6%Al-8%Ag em NaCl 3,5% (m/v).

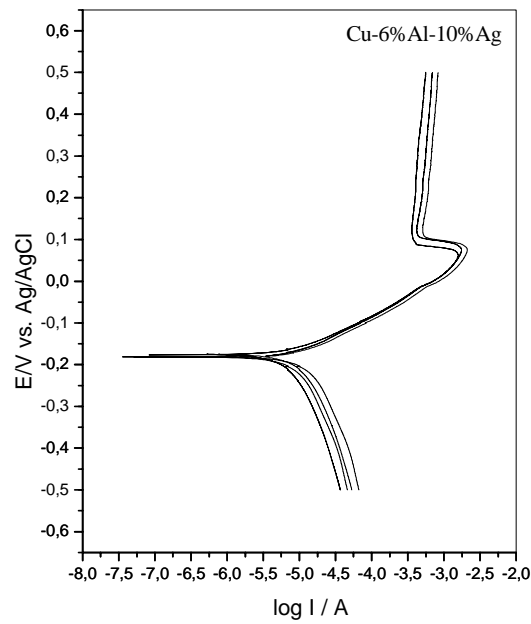


Figura 49 - Replicatas das curvas de polarização para a liga Cu-6%Al-10%Ag em NaCl 3,5% (m/v).

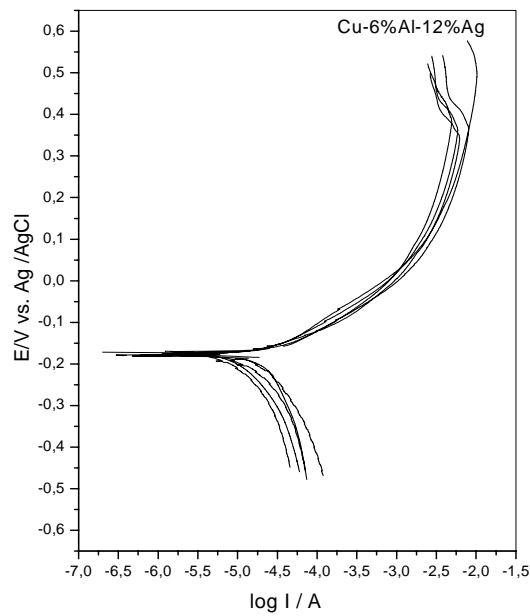


Figura 50 - Replicatas das curvas de polarização para a liga Cu-6%Al-12%Ag em NaCl 3,5% (m/v).

A Regressão Linear é aplicada na análise das curvas de polarização potenciodinâmica para a determinação dos coeficientes de Tafel, anódico e catódico (β_a e β_c). Para cada replicata registrada foram obtidos os parâmetros cinéticos, segundo o esquema mostrado na figura 51.

Esses coeficientes de Tafel, que são os coeficientes angulares das duas retas ajustadas, em conjunto com os valores de I_{corr} e E_{corr} , obtidos através da intersecção das retas, foram utilizados no cálculo da resistência de polarização (R_p), equação (16) [42].

Nas tabelas 2 a 7 estão relacionados os dados das curvas de polarização potenciodinâmica para as ligas estudadas.

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \left(\frac{1}{R_p} \right) \quad (16)$$

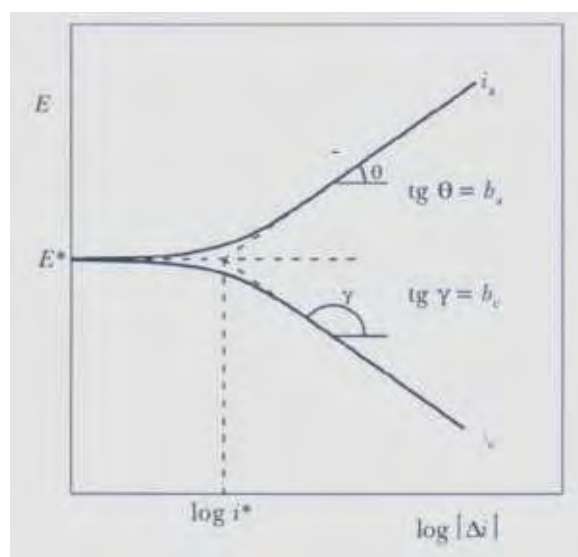


Figura 51 - Representação esquemática dos parâmetros cinéticos do perfil potenciodinâmico, sendo $b_a = \beta_a$, $b_c = \beta_c$ e $i^* = I_{corr}$. [41]

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos obtidos das replicatas de polarização potenciodinâmica para a liga Cu-6%Al .

	E_{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	I_{corr} (μA)	R_p / ($\text{k}\Omega$)	β_c (V)	β_a (V)
Repl 1	- 227	0,67	31,4	0,124	0,079
Repl 2	- 233	0,61	35,6	0,120	0,086
Repl 3	- 224	0,61	33,8	0,124	0,078
Repl 4	- 222	0,63	31,4	0,114	0,077
Repl 5	- 233	0,61	35,6	0,120	0,086

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos obtidos das replicatas de polarização potenciodinâmica para a liga Cu-6%Al-4%Ag .

	E_{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	I_{corr} (μA)	R_p / ($\text{k}\Omega$)	β_c (V)	β_a (V)
Repl 1	-217	1,61	11,2	0,135	0,060
Repl 2	-216	1,56	10,3	0,136	0,051
Repl 3	-209	1,45	13,0	0,188	0,057
Repl 4	-219	1,34	14,4	0,173	0,060
Repl 5	-215	1,36	13,0	0,153	0,056

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos obtidos das replicatas de polarização potenciodinâmica para a liga Cu-6%Al-6%Ag.

	E_{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	I_{corr} (μA)	R_p / ($\text{k}\Omega$)	β_c (V)	β_a (V)
Repl 1	-220	1,92	10,6	0,158	0,067
Repl 2	-210	2,11	9,5	0,167	0,064
Repl 3	-220	1,59	10,6	0,158	0,052
Repl 4	-224	1,44	13,3	0,192	0,057
Repl 5	-226	1,56	12,8	0,184	0,061

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos obtidos das replicatas de polarização potenciodinâmica para a liga Cu-6%Al-8%Ag.

	E_{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	I_{corr} (μA)	R_p / ($\text{k}\Omega$)	β_c (V)	β_a (V)
Repl 1	-206	2,79	8,5	0,140	0,089
Repl 2	-209	2,63	7,2	0,132	0,065
Repl 3	-205	2,99	6,6	0,160	0,064
Repl 4	-204	2,27	7,7	0,155	0,055
Repl 5	-201	2,22	8,7	0,156	0,062

Tabela 6 - Parâmetros cinéticos obtidos das replicatas de polarização potenciodinâmica para a liga Cu-6%Al-10%Ag .

	E_{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	I_{corr} (μA)	R_p / ($\text{k}\Omega$)	β_c (V)	β_a (V)
Repl 1	-178	3,09	6,3	0,087	0,093
Repl 2	-184	3,14	5,8	0,084	0,085
Repl 3	-180	3,47	5,4	0,085	0,086
Repl 4	-176	3,46	5,5	0,086	0,086
Repl 5	-178	3,09	6,3	0,087	0,093

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos obtidos das replicatas de polarização potenciodinâmica para a liga Cu-6%Al-12%Ag .

	E_{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	I_{corr} (μA)	R_p / ($\text{k}\Omega$)	β_c (V)	β_a (V)
Repl 1	-219	3,48	5,7	0,149	0,067
Repl 2	-210	3,49	5,5	0,176	0,059
Repl 3	-183	3,90	5,0	0,155	0,062
Repl 4	-211	3,44	6,4	0,138	0,080
Repl 5	-189	4,45	5,1	0,124	0,088

Considerando-se a análise estatística para comparar a significância dos dados, na tabela 8 estão descritos os valores de R_p das replicatas de polarização potenciodinâmica, a média, o desvio padrão e a semi-amplitude do intervalo de 95% de confiança para a média populacional. Observou-se na tabela 8 que as ligas Cu-6%Al-10%Ag e Cu-6%Al-12%Ag apresentam as menores resistências de polarização e a liga Cu-6%Al tem a maior resistência à corrosão.

O resultado da análise de variância para a comparação das médias das resistências de polarização entre as ligas está apresentado na tabela 9. Constatou-se uma diferença significativa ($p < 0.005$) em relação às médias da resistência de polarização das ligas e aplicou-se o teste de Tukey, ao nível de 5% de significância. Na tabela 10 está apresentado o resultado calculado pelo teste de Tukey.

A diferença significativa entre as médias apontadas pelo teste de Tukey pode ser quantificada pela construção dos intervalos de confiança para as médias populacionais de R_p . Na figura 52 estão representadas graficamente as médias de R_p de todas as ligas estudadas e os intervalos de 95% de confiança.

Tabela 9 – Resumo da Análise de Variância calculada para os valores de R_p .

Fonte de variação	Graus de liberdade	Valor-P
Ligas	5	$6,4 \times 10^{-21}$
Resíduo	24	
Total	29	

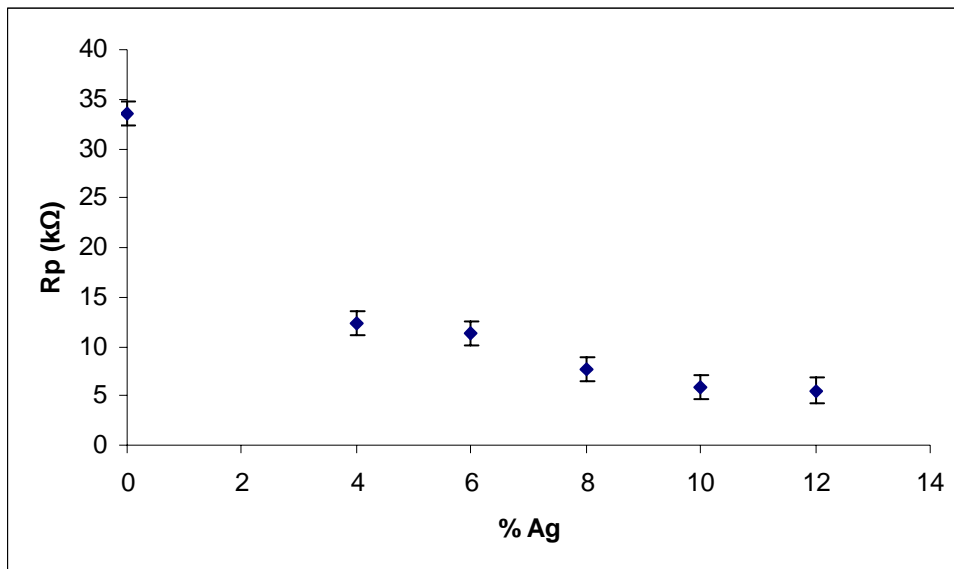


Figura 52 – Gráfico da média dos valores de R_p com o intervalo de confiança em relação as diferentes composições de Ag.

Tabela 10 – Resultados calculados pelo Teste de Tukey para a média de R_p .

	Cu-6%Al-12%Ag	Cu-6%Al-10%Ag	Cu-6%Al-8%Ag	Cu-6%Al-6%Ag	Cu-6%Al-4%Ag	Cu-6%Al
Cu-6%Al-12%Ag		ND	ND	D	D	D
Cu-6%Al-10%Ag			ND	D	D	D
Cu-6%Al-8%Ag				D	D	D
Cu-6%Al-6%Ag					ND	D
Cu-6%Al-4%Ag						D
Cu-6%Al						

As letras ND indicam que os valores médios de R_p não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($\alpha = 5\%$) e a letra D indica que os valores médios de R_p diferem.

No gráfico da figura 52 observa-se um decréscimo na média dos valores de R_p com o aumento da %Ag nas ligas estudadas e na tabela 10, observa-se que a liga Cu-6%Al apresenta diferença significativa em relação aos valores médios de resistência de polarização quando comparada às outras ligas. As ligas com maiores concentrações de Ag apresentam os menores valores de R_p .

Nas figuras 53 a 55 estão apresentados micrografias ópticas referentes às ligas Cu-6%Al, Cu-6%Al-4%Ag e Cu-6%Al-12%Ag antes e depois da realização dos ensaios eletroquímicos. Observa-se uma corrosão mais agressiva nas ligas com maiores concentrações de Ag. Isso pode ser atribuído ao fato dessas composições possuírem a fase Cu-Al saturada em Ag, favorecendo o efeito galvânico da prata e a corrosão intergranular. Esses resultados podem confirmar o que foi verificado nos valores de R_p : a resistência à corrosão diminuiu com o aumento da concentração de Ag no sistema, permitindo que as ligas com maiores concentrações de prata fiquem menos resistente à corrosão.

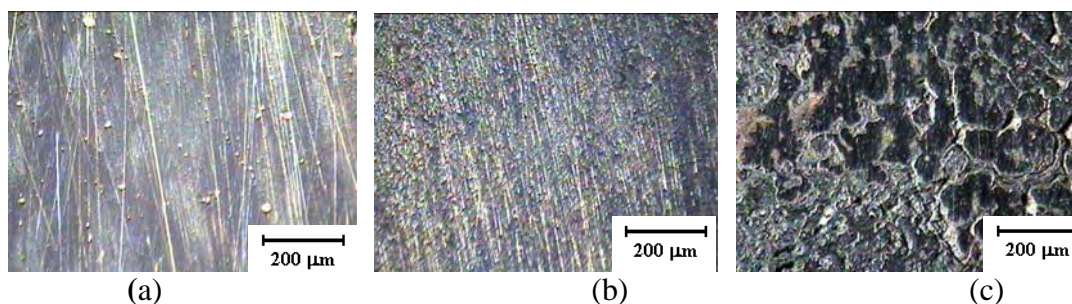


Figura 53. Micrografias ópticas (80x) obtidas para as ligas antes dos ensaios eletroquímicos (a) Cu-6%Al (b) Cu-6%Al-4%Ag (c)Cu-6%Al-12%Ag.

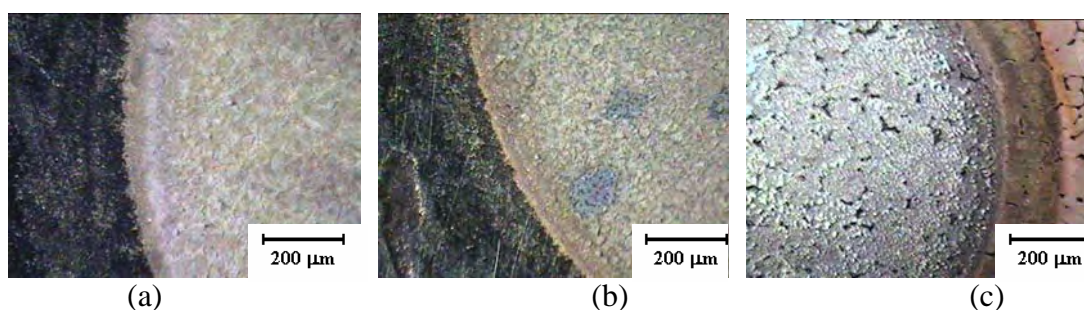


Figura 54. Micrografias ópticas (80x) obtidas para as ligas após os ensaios eletroquímicos (a) Cu-6%Al (b) Cu-6%Al-4%Ag (c) Cu-6%Al-12%Ag.

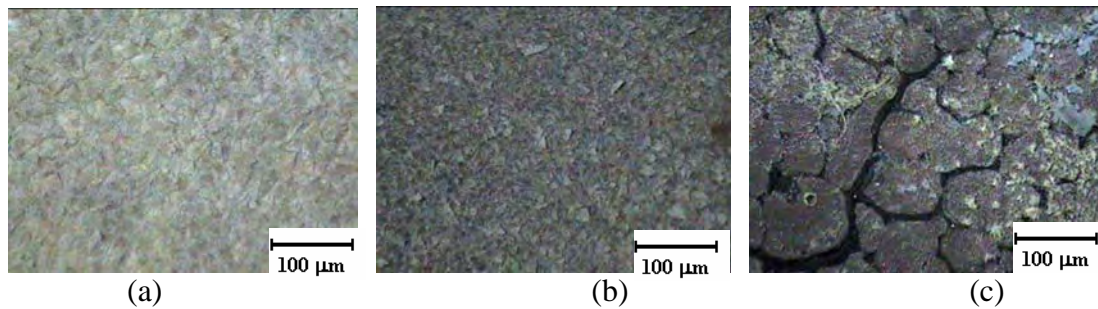


Figura 55. Micrografias ópticas (120x) obtidas para as ligas após os ensaios eletroquímicos (a) Cu-6%Al (b) Cu-6%Al-4%Ag (c) Cu-6%Al-12%Ag.

5. Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que a reação de precipitação da prata ocorre preferencialmente nos contornos de grão da fase α no intervalo de temperaturas de 300 a 500 °C. O valor máximo da variação da microdureza das ligas com a temperatura, associado ao máximo da reação de precipitação, aumenta e é deslocado para temperaturas mais baixas com o aumento na concentração de Ag, o que deve estar relacionado com o aumento no número de pares atômicos formados com o aumento da concentração de Ag.

A análise cinética do processo de precipitação de Ag na liga Cu-6%Al indicou uma mudança na ordem da reação de precipitação com a concentração de Ag. Para as ligas contendo 4 e 6%Ag foi observada uma reação de segunda ordem e para as ligas contendo 8, 10 e 12%Ag foi observada uma reação de ordem zero. Essa mudança deve estar relacionada com a presença de uma quantidade considerável de prata não dissolvida na matriz, nas ligas com elevada concentração de Ag, o que permitiria que a taxa de formação dos precipitados de Ag não fosse influenciada pelo transporte de átomos de Ag para os contornos de grão, tornando a velocidade da reação independente da concentração para as ligas contendo 8, 10 e 12%Ag. Essa situação seria favorecida pela baixa solubilidade da prata na matriz rica em cobre. Nas ligas contendo 4 e 6%Ag a fração de prata não precipitada seria menor, o que tornaria a velocidade da reação dependente da concentração e da presença de Ag e Al, correspondendo a uma reação de segunda ordem.

O resultado obtido na temperatura de envelhecimento de 250 °C, de reação de ordem zero para todas as concentrações de Ag consideradas é interessante porque essa temperatura corresponde, na figura 11, a um ponto localizado antes do início do aumento da variação da microdureza com a temperatura, devendo, portanto corresponder a uma quantidade bastante reduzida de precipitados ricos em Ag ou a uma velocidade muito baixa da reação de precipitação. Essa pequena taxa de precipitação estaria relacionada com a baixa energia disponível para a difusão de átomos de prata para os contornos de grão em todas as amostras nesta temperatura, o que tornaria a reação independente da concentração para todas as ligas estudadas.

A análise de variância indicou uma diferença estatisticamente significativa entre as ligas, quanto ao R_p . Essa diferença foi quantificada pela construção dos intervalos de 95% de confiança para as médias da resistência à corrosão populacional. A variação de R_p em função da porcentagem de Ag indicou que a liga sem prata apresenta a maior resistência à corrosão e que as ligas com maiores concentrações de prata apresentam baixa resistência à corrosão quando comparadas com a liga Cu-6%Al.

6. Referências

1 JIA, S. G. et al. Aging properties studies in a Cu-Ag-Cr alloy. **Materials Science and Engineering A**, v.419, p.8–11, 2006.

2 KRAVCHUK, T.; HOFFMAN, A. Oxygen induced segregation of aluminum to alpha-Cu-Al(100) alloy surfaces studied by low energy ion scattering and X-ray photoelectron spectroscopy. **Surface Science**, v.601, n.1, p.87-94, 2007.

3 KUO, H. H. et al. The corrosion behavior of Cu-Al and Cu-Al-Be shape-memory alloys in 0.5 M H₂SO₄ solution. **Corrosion Science**, v. 48, n.12, p.4352-4364, 2006.

4 BUBLEI, I. R.; KOVAL Y. N. Effect of alloying on the plasticity of martensitic transformation in Cu-Al alloys. **Physics of Metals and Metallography**, v.101, n.4, p.393-396, 2006.

5 MASSALSKI, T. B. et al. Binary alloy phase diagrams. **American Society for Metals**, v.1, p.141-143, 1992.

6 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G. Effect of Ag additions on the reserve martensitic transformation in the Cu-10wt%Al alloy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.83, p.241-246, 2006.

- 7 PANSERI, C.; LEONI, M. The constitution of ternary alloys of Cu, Al and Ag containing high percentages of Cu. **Alluminio**, v.30, p.289-298, 1961.
- 8 MASSALSKI, T. B.; PEREPEZKO, J. H. Constitution and phase relationships in copper-silver-aluminium ternary system. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 64, p.176-181, 1973.
- 9 ADORNO, A. T.; GUERREIRO, M. R.; SILVA, R. A. G. Kinetics of Ag-rich precipitates formation in Cu-Al-Ag alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.374, p.170-176, 2004.
- 10 CILENE, M.; ADORNO, A. T.; GARLIPP, W.; BEATRICE, C. R. S. Precipitation kinetics in the Cu-5%Al alloy with silver additions, studied by electrical resistivity measurements. **Journal Materials Science Letters**, v.20, p.835-837, 2001.
- 11 ADORNO, A. T.; GUERREIRO, M. R.; SILVA, R. A. G. Aging kinetic in the Cu-8wt%Al alloy with Ag additions. **Journal of Alloys and Compounds**, v.354, n.1-2, p.165-170, 2003.
- 12 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G. Isothermal decomposition kinetics in the Cu-9%Al-4%Ag Alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v.375, p.128-133, 2004.
- 13 BENEDETTI, A. V.; SUMODJO, P. T. A.; NOBE, K.; CABOT, P. L.; PROUD, W. G. Electrochemical studies of copper, copper-aluminum and copper-aluminum-silver alloys - impedance results in 0.5m NaCl. **Electrochimica Acta**, v.40, p.2657-2668, 1995.
- 14 ADORNO, A. T.; GUERREIRO, M. R.; MAGNANI, R.; BENEDETTI, A. V. Influência de adições de prata na cinética de precipitação da liga Cu-5%Al. **Eclética Química**, v.22, p.121-132, 1997.
- 15 DE SALAZAR, J. M.; SORIA, A.; BARRENA, M. I. Corrosion behaviour of Cu-based shape memory alloys, diffusion bonded. **Journal of Alloys and Compounds**, v.387, n.1-2, p.109-114, 2005.
- 16 MASSALSKI, T. B.; PEREPEZKO J. H. Constitution and Phase Relationships in copper-silver-aluminium ternary system. **Zeitschrift für Metallkunde**, v.64, p.1294, 1973.
- 17 ADORNO, A. T. **Diagrama de equilíbrio da liga Cu-Al-Ag**. 1987. 183f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) – Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1987.
- 18 GUILMANY, J. M.; FERNÁNDEZ, J.; FRANCH, R.; BENEDETTI, A. V.; ADORNO, A. T. A new Cu-based SMA with extremely high martensitic transformation. **Journal Physique IV (Colloque C2)**, v.5, p.361-365, 1995.
- 19 ZHAO, Y. et al. Electrochemical corrosion behavior of copper clad laminate in NaCl solution, **Acta Physical-Chemical Sinica**, v.23, n.9, p.1342-1346, 2007.

20 ISMAIL, K. A. et al. Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions. **Electrochimica Acta**, v.52, n.28, p.7811-7819, 2007.

21 HAZZAZI, O. A. et al. Corrosion inhibition studies of copper in highly concentrated NaCl solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.37, n.8, p.933-940, 2007.

22 BENEDETTI, A. V. **Contribuição ao estudo eletroquímico do cobre e suas ligas com alumínio e alumínio + prata em solução aquosa de $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ + $\text{HCl } 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$** . 1994. 291f. Tese (Livre Docência em Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1994.

23 CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciências e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999. p.236-240.

24 ADORNO, A. T.; BEATRICE, C. R.; BENEDETTI, A. V. ; CABOT, P. L. Silver dissolution in copper-based alloys. **Journal of Materials Science**, v.28, p.411-414, 1993.

25 ADORNO, A. T.; GUERREIRO, M. R.; BENEDETTI, A. V. Influence of silver additions on the aging characteristics of the Cu-10.4at%Al alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v.268, p.122-129, 1998.

26 ADORNO, A. T.; GUERREIRO, M. R.; SILVA, R. A. G. Aging kinetics in the Cu-8wt.%Al alloy with Ag additions. **Journal of Alloys and Compounds**, v.354, p.165-170, 2003.

27 ADORNO, A. T.; GUERREIRO, M. R.; RIBEIRO, C. A.; GUERREIRO, C. T. R. Influence of silver additions on the thermal behavior of the Cu-8mass% Al alloy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.64, p.1141-1146, 2001.

28 CHRISTIAN, J. W. **The theory of transformations in metals and alloys**. 2nd ed. Oxford: Pergamon Press, 1975. Part 1, 586 p.

29 BURKE, J. **The kinetics of phase transformations in metals**. Oxford: Pergamon Press, 1965. p.226.

30 ADORNO, A. T. **Contribuição ao estudo da influência de adições de Ag nas propriedades físico-químicas do sistema Cu-Al**. 1997. 311 f. Tese (Livre Docência em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1997.

31 ADORNO, A. T.; BEATRICE, C. R.; CILENSE, M.; PETRONI, I. A.; HARA, A. H. Influência de adições de prata na cinética de recristalização da liga Cu-5%Al. **Eclética Química**, v.25, p.51-61, 2000.

- 32 ADORNO, A. T.; GUERREIRO, M. R.; BENEDETTI, A. V. Determinação das energias de ativação para nucleação de precipitados e difusão da prata na liga Cu-2% com adições de prata. **Eclética Química**, v.26, p.99-109, 2001.
- 33 ADORNO, A. T.; CILENSE, M.; GARLIP, W. Mechanical properties and precipitation energy of the Cu-Al-Ag (5.4% Al-5.2% Ag) Alloy. **Journal of Materials Science Letters**, v. 6, p. 163-164, 1987.
- 34 PANSERI, L.; LEONI, M. II Diagramma di stato ternario rame-alluminio-argento nella zona ad elevata percentuale di rame. **Alluminio**, v.30, p.289, 1961.
- 35 POWER, G. P.; RITCHIE, I. M. Mixed potential measurements in the elucidation of corrosion mechanisms: 1. Introductory theory. **Electrochimica Acta**, v.8, p.1073-1078, 1981
- 36 TAIT, W. S. **An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists**. Wiscosin: PairODocs Publications, 1994.
- 37 BURKE, J. **The kinetics of phase transformations in metals**. Oxford: Pergamon Press, 1965. p.54.
- 38 DRAPER, N. R.; SMITH, H. **Applied regression analysis**. New York: John Wiley and Sons, 1981.
- 39 MAGNANI, R.; ADORNO, A. T. The stability of the Johnson-Mehl-Avrami equation parameters. **Journal Materials Science**, v.30, p.4101-4101, 1995.
- 40 MOORE, W. J. **Físico-Química**. 11.ed. São Paulo. Ed. USP. 1981. v.3.
- 41 WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo. Ed. USP, 2003.
- 42 STERN, M.; GEARY, A. L. Electrochemical polarization, I.A. theoretical analysis of the shape of polarization curves. **Journal of The Electrochemistry Society**, v.104, p.56-63, 1957.