

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE QUÍMICA
CAMPUS DE ARARAQUARA – SÃO PAULO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO DA CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO
DE Ag NA LIGA Cu-7%Al-4%Ag

ALFREDO DOS SANTOS MAIA NETO

Araraquara
2005

ALFREDO DOS SANTOS MAIA NETO

Estudo da Cinética de Precipitação de Ag na liga Cu-7%Al-4%Ag

Dissertação apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre em
Química

Orientador: Prof. Dr. Antonio Tallarico Adorno

Araraquara

2005

FICHA CATALOGRÁFICA

M217e Maia Neto, Alfredo dos Santos
Estudo da cinética de precipitação de Ag na liga Cu-7%Al-4%Ag /
Alfredo dos Santos Maia Neto. – Araraquara : [s.n.], 2005
72 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de
Química.
Orientador: Antonio Tallarico Vicente Adorno

1. Cinética. 2. Dissolução. 3. Estudo cinético não-isotérmico.
4. Precipitação (Química). 3. Difusão. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

Alfredo dos Santos Maia Neto

DADOS PESSOAIS

Nascimento: 08/08/1960.
Nacionalidade: Brasileira.
Naturalidade: São Luis / Maranhão.
Estado Civil: Casado.
Filiação: Inaldo Azevedo Maia e Maria Antonina Oliveira Maia.
Profissão: Engenheiro Mecânico.
Documento de Identidade: RG – 50.804.696-3 SSP/MA.
Cadastro de Pessoa Física: CIC – 150.156.883-34.
Registro Profissional: CREA/MA - nº 4493/D.
Endereço Residencial: Rua Copacabana, nº 32. Conjunto Cartier. Bairro: Leandra. CEP: 65916-660. Imperatriz / MA.
Endereço Profissional: Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão – CEFET/MA. Unidade de Ensino Descentralizada de Imperatriz – UNEDI, Avenida Newton Bello s/n. Bairro: Vila Maria. CEP: 65919-050. Imperatriz/ MA.
Endereço Eletrônico: almaneto@posgrad.iq.unesp.br.
alfredo@cefet-ma.br
alfredomaianeto@uol.com.br

Curso Técnico (2º grau): Habilitação em Mecânica, concluído em dezembro/1977 na Escola Técnica Federal do Maranhão – ETFM, São Luis/MA.

Graduação: Engenharia Mecânica, concluído em dezembro/1984 na Universidade Estadual do Maranhão – UEMA, São Luis / MA.

Graduação: Formação Pedagógica de Docentes para as Disciplinas do Currículo do Ensino Fundamental, do Ensino Médio e da Educação Profissional em Nível Médio, concluído em dezembro/2001 no Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão – CEFET/MA, Imperatriz/MA.

Mestrado: Área de concentração: Química, sob a orientação do Prof.Dr. Antonio Tallarico Vicente Adorno, concluído em fevereiro/2005 no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista – UNESP no Campus de Araraquara/SP. Título da Dissertação: Estudo da Cinética da Precipitação da Prata na Liga Cu-7%Al-4%Ag.

Dedicatória

Dedico...

...aos meus pais INALDO e MARIA ANTONINA,
pela vida e educação que me deram, sempre pautada no
amor, respeito, dedicação e coragem, a minha querida esposa
MARICÉLIA, exemplo de mulher, de esposa e de mãe, aos meus
filhos MARCELO, CASSANDRA e JÉSSICA, que aceitaram com
resignação a minha temporária ausência do convívio em nosso lar e que
sempre me incentivaram com palavras e gestos de amor, carinho e esperança.

Agradecimentos

- A DEUS, pelas bênçãos diárias, pela proteção e o conforto em saber que ele está sempre bem perto.
- Aos meus irmãos KÊNIA, TERESA, IVANA e INALDO, pelo amor, união e carinho que sempre tivemos e que nos tem dado forças para continuar nossa jornada.
- A todos os integrantes da minha família que sempre me incentivaram.
- Ao meu orientador Prof.Dr. Antonio Tallarico Vicente Adorno, pelo apoio, paciência, confiança, pelos ensinamentos transmitidos, competência e pela orientação fornecida para a elaboração desta dissertação.
- Ao colega e amigo Ricardo Alexandre Galdino da Silva, pela amizade, companheirismo, compartilhamento de informações, dedicação, paciência e ensinamentos, que em muito ajudou na conclusão deste trabalho.
- Aos alunos de iniciação científica Tiago, Wilson, Leo, Aroldo e Alan pela agradável convivência durante esse período.
- Ao Prof.Dr. Mário Cilense pelo interesse demonstrado neste trabalho, pelos ensinamentos transmitidos, pelos questionamentos feitos, pelas micrografias obtidas através do equipamento MEV – TOP COM e pela sua grande disponibilidade em ajudar.
- Ao Prof.Dr. Carlos Beatrice (in memoriam) pelo breve convívio, durante o qual pude aproveitar de sua sapiência, em especial na banca de minha qualificação.
- Ao técnico Sebastião pelo profissionalismo e presteza em realizar as micrografias no equipamento MEV – JEOL JSM T330A.
- Aos conterrâneos e amigos: Prof.Dr. José Lima dos Santos Filho pela amizade, apoio e incentivo a qualificação profissional, Ernandes e sua esposa Ana pela amizade e acolhida em sua residência, Tiago, Vicente e Adelman com os quais tive o prazer de conviver em um apartamento e compartilhar bons e maus momentos. Rubens e meu compadre Denilson pela ajuda nos ensaios de dilatométrica e pela amizade, Siqueira, Ítalo, Parga, Iêdo, Francisco, Adaci minha amiga e colega de trabalho em Imperatriz, Mízia, Delba, Conceição, Graça, Socorro e seu esposo Jomar por tê-los como companheiros nesta jornada, Presley pela ajuda nos ensaios de DTA, Érica que me deu hospedagem em sua casa, e toda a comunidade maranhense que em Araraquara e região estiveram ao meu lado dando aquela força.
- Ao Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão, em São Luís e sua Unidade de Ensino Descentralizada de Imperatriz pela oportunidade concedida.
- Aos professores da CAMM pelo companheirismo e ajuda na redistribuição das minhas aulas.
- A Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Tecnológico do Estado do Maranhão – FAPEMA pela bolsa concedida.
- Aos técnicos Ricardo e Neide pela ajuda na obtenção dos difratogramas de raios X.
- A todos os funcionários e professores da UNESP que de alguma forma contribuíram na realização deste trabalho.

*Não chores, meu filho;
Não chores, que a vida
É luta renhida; Viver é lutar.
A vida é combate,
Que os fracos abate,
Que os fortes, os bravos
Só pode exaltar.*

Trecho inicial de CANÇÃO DO TAMOIO

Do Poeta Maior

Antônio Gonçalves Dias

RESUMO

Neste trabalho, foi feito um estudo da cinética de precipitação da fase rica em prata, na liga Cu-7%Al-4%Ag, em peso, utilizando-se o modelo cinético isotérmico de Johnson-Mehl-Avrami e os modelos cinéticos não-isotérmicos de Kissinger e Ozawa. A reação de precipitação da fase rica em prata foi acompanhada por medidas de variação da microdureza da liga com a temperatura de têmpera e o tempo de envelhecimento, e também por medidas de dilatométrica. As fases presentes nas diversas temperaturas e tempos considerados, foram identificadas e caracterizadas por microscopia óptica e eletrônica de varredura, análise por dispersão de energias de raios X e por difratometria de raios X. Os resultados obtidos indicaram que a formação dos precipitados ricos em prata corresponde a um processo controlado por difusão da prata nos contornos de grão da matriz, no intervalo de temperaturas de 400 a 600 °C. O cálculo da energia de ativação para a formação dos precipitados, utilizando-se a equação de Johnson-Mehl-Avrami, forneceu um valor bastante próximo daquele encontrado na literatura, confirmando que o processo é controlado pela difusão da prata. O valor da energia de ativação para o crescimento dos precipitados ricos em Ag, calculado a partir de um método que considera o inverso do tempo necessário para o precipitado atingir seu tamanho máximo como proporcional à taxa de crescimento, ficou próximo daquele obtido utilizando-se a equação de Johnson-Mehl-Avrami, indicando que esse método pode ser utilizado para o cálculo da energia de ativação do processo cinético. Os valores da energia de ativação associados ao processo de precipitação de Ag, obtidos por métodos não isotérmicos, ficaram razoavelmente próximos daqueles encontrados na literatura e os valores assim obtidos associados à solubilização de Ag foram maiores do que aqueles encontrados na literatura. Essa discrepância deve estar associada à presença de Al, cuja interação com a prata deve perturbar o processo difusivo.

Palavras-chave: cinética; precipitação; dissolução; ligas de Cu-Al-Ag; método isotérmico; método não-isotérmico.

ABSTRACT

In this work, the Ag-rich phase precipitation kinetics in the Cu-7wt.%Al-4wt.%Ag alloy, was studied using the Johnson-Mehl-Avrami isothermal kinetic model and the Kissinger and Ozawa non-isothermal kinetic models. The Ag-rich phase precipitation reaction was followed by microhardness changes measurements with quenching temperature and with aging time, and also by dilatometric measurements. The identification and characterization of the phases present at the considered temperatures and times were made by optical and scanning electronic microscopy, energy dispersive X-ray analysis and X-ray diffractometry. The results showed that the Ag-rich precipitates formation corresponds to a diffusion controlled process at the matrix grain boundaries, in the temperatures range from 400 to 600 °C. The activation energy value for the precipitates formation, calculated using the Johnson-Mehl-Avrami equation, is close to that found in the literature, thus confirming that the process is diffusion controlled. The activation energy value for the growing of Ag-rich precipitates, obtained considering that the inverse of the time to reach the precipitates maximum size is proportional to the growing rate, is close to that found using the Johnson-Mehl-Avrami equation, indicating that this method is useful to evaluate the activation energy for the kinetic process. The activation energy values obtained by non-isothermal methods and associated to the precipitation process were very close to those found in the literature, and the values associated to Ag dissolution were greater than those reported in the literature. This discrepancy may be associated to the presence of Al, and the Al-Ag interaction may be disturbing the diffusion process.

Keywords: kinetics; precipitation; dissolution; Cu-Al-Ag alloys; isothermal method; non-isothermal method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al, na região rica em cobre	16
Figura 2 - Modelo representando dois planos atômicos separados pela distância interatômica d	22
Figura 3 - Sistema no qual é possível ocorrer endurecimento por precipitação	26
Figura 4 - Curvas de reação que seguem a equação de JMA	29
Figura 5 - Esquema representativo de aplicação do método Vickers	34
Figura 6 - Gráfico da variação isocrônica da microdureza das ligas em função da temperatura de têmpera	41
Figura 7 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a liga Cu-7%Al-4%Ag (a) inicialmente submetida à têmpera a partir de 850°C, e depois (b) submetida à têmpera a partir de 450 °C. (c)Espectro de EDX obtido a partir dos contornos de grão da liga na figura 8-b	42
Figura 8 - Difratogramas de raios X obtidos a partir da liga Cu-7%Al-4%Ag (a) inicialmente submetida à têmpera a partir de 850°C, e depois (b) submetida à têmpera a partir de 450 °C	42
Figura 9 - Curvas de variação da microdureza em função do tempo, obtidas através dos pontos experimentais para liga Cu-7%Al-4%Ag envelhecida nas temperaturas consideradas	44
Figura 10 - Curvas de variação da microdureza em função do tempo, obtidas através dos pontos experimentais para liga Cu-7%Al-4%Ag envelhecida nas temperaturas consideradas	45
Figura 11 - Curvas de variação da microdureza em função do tempo, obtidas através dos pontos experimentais para liga Cu-7%Al-4%Ag envelhecida nas temperaturas consideradas	46
Figura 12 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas a partir da liga Cu-7%Al- 4%Ag envelhecida a 500 °C durante (a) 5 min, (b) 100 min e (c) Espectro de EDX obtido a partir dos contornos de grão da fig. 11-b	47
Figura 13 - Ajuste da equação de JMA aos pontos experimentais obtidos para liga Cu-7%Al-4%Ag envelhecida nas temperaturas consideradas	49
Figura 14 - Ajuste da equação de JMA aos pontos experimentais obtidos para liga Cu-7%Al-4%Ag envelhecida nas temperaturas consideradas	50
Figura 15 - Ajuste da equação de JMA aos pontos experimentais obtidos para liga Cu-7%Al-4%Ag envelhecida nas temperaturas consideradas	51
Figura 16 - Gráfico de $\ln k$ em função de $1000/T$ para a liga Cu-7%Al-4%Ag	52

Figura 17 - Curvas obtidas a partir do ajuste da equação de Johnson-Mehl-Avrami aos pontos experimentais da figura 16-b	54
Figura 18 - Gráfico da variação isotérmica da velocidade da reação com o tempo de envelhecimento	55
Figura 19 - Gráfico da variação do tempo de crescimento com a temperatura de envelhecimento	55
Figura 20 - Gráfico de $\ln \tau_g^{-1}$ vs. $1000/T$	56
Figura 21 - Curvas de dilatométrica obtidas para a liga Cu-7%Al-4%Ag, com razão de Aquecimento de: a) 1°Cmin^{-1} e b) 2°Cmin^{-1}	58
Figura 22 - Curvas de dilatométrica obtidas para a liga Cu-7%Al-4%Ag, com razão de Aquecimento de: a) 3°Cmin^{-1} e b) 4°Cmin^{-1}	59
Figura 23 - Curvas de dilatométrica obtidas para a liga Cu-7%Al-4%Ag, com razão de Aquecimento de: a) 5°Cmin^{-1} e b) 8°Cmin^{-1}	60
Figura 24 - Curvas de dilatométrica obtidas para a liga Cu-7%Al-4%Ag, com razão de Aquecimento de: a) 10°Cmin^{-1} e b) 12°Cmin^{-1}	61
Figura 25 - Gráficos de $\ln[\phi/T_p^2]$ em função de $1000/T_p$ (método de Kissinger) para os processos de (a) precipitação de Ag e (b) solubilização de Ag	64
Figura 26 - Gráficos de $\ln \phi$ em função de $1/T_p$ (método de Ozawa) para os processos de: (a) precipitação de Ag e (b) solubilização de Ag	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores da microdureza das ligas estudadas	38
Tabela 2 - Valores da microdureza em função da temperatura de têmpera	40
Tabela 3 - Valores dos parâmetros cinéticos n e k obtidos a partir do ajuste da equação (16) para a liga Cu-7%Al-4%Ag	48
Tabela 4 - Valores dos picos de contração e de dilatação obtidos por dilatometria	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX – Difractometria de Raios X.

EDX – Análise por Dispersão de Energias de Raios X.

Fig. – Figura.

JMA – Johnson – Mehl – Avrami.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

MO - Microscopia Óptica.

LISTA DE SÍMBOLOS

- k = Constante de velocidade.
- K = Constante de Boltzmann.
- E_a = Energia de ativação.
- E_{Ag} = Energia de ativação para difusão da prata.
- E_K = Energia de ativação calculada pelo método de Kissinger.
- E_O = Energia de ativação calculada pelo método de Ozawa.
- n = Parâmetro cinético da equação de Johnson-Mehl-Avrami.
- α = Solução sólida de alumínio em cobre.
- α_2 = Solução sólida com estrutura ordenada.
- γ_1 = Composto intermetálico de fórmula Cu_9Al_4 .
- α_3 = Solução sólida α_2 com estrutura ordenada.
- D = Coeficiente de difusão.
- J = Fluxo.
- ν = Freqüência.
- T = Temperatura absoluta (kelvin).
- Q = Barreira de energia.
- y = Fração transformada.
- ε = Variação de comprimento relativo.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3	FUNDAMENTOS DE DIFUSÃO	21
4	ENDURECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO	34
5	CINÉTICA ISOTÉRMICA	27
6	CINÉTICA NÃO-ISOTÉRMICA	30
7	APLICABILIDADE DOS MÉTODOS ISOTÉRMICO E NÃO-ISOTÉRMICO	31
8	OBJETIVOS	32
9	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS	32
9.1	Medidas de Microdureza	32
9.2	Difratometria de Raios X (DRX)	34
9.3	Microscopia Óptica (MO)	35
9.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
9.5	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX)	36
9.6	Dilatometria	36
10	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	36
11	PARTE EXPERIMENTAL	37
12	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
12.1	Medidas de Microdureza	37
12.2	Estudo Isocrônico	39
12.3	Estudo Isotérmico	43

12.4	Estudo Cinético	48
12.4.1	<i>Cálculo da energia de ativação para o processo de formação da fase rica em prata.</i>	52
12.4.2	<i>Cálculo da energia de ativação para o processo de crescimento da fase rica em prata.</i>	53
12.4.3	<i>Cálculo das energias de ativação para os processos de precipitação e de solubilização de Ag na liga Cu-7%Al-4%Ag</i>	57
13	CONCLUSÕES	67
14	REFERÊNCIAS	68

1. Introdução e Revisão Bibliográfica

O cobre e as ligas à base de cobre são bastante usados para numerosas aplicações que exigem boas propriedades mecânicas, resistência à corrosão, condutividade elétrica, coloração e facilidade de manuseio. As ligas de Cu-Be são as mais usadas entre aquelas que apresentam uma boa combinação de elevada resistência mecânica e boa condutividade térmica e elétrica e são passíveis de endurecimento por envelhecimento, sendo o seu uso limitado por sua toxicidade e elevado custo de produção. As ligas de Cu-Ti têm sua resistência mecânica aumentada por envelhecimento através de um mecanismo de decomposição espinodal, enquanto as ligas de Cu-Cr são muito utilizadas na indústria de componentes elétricos, devido a sua elevada resistência à deformação, alta condutividade elétrica e baixo custo[1].

As ligas de Cu-Al contendo até 8,5%Al em peso apresentam propriedades mecânicas e de processamento bastante interessantes. Elas cristalizam em um intervalo de temperaturas bastante pequeno e possuem elevada fluidez. Estas ligas são utilizadas na confecção de juntas, guias, suportes, bordas, engrenagens e diversas outras peças[2].

O desenvolvimento de ligas ternárias com elevada resistência à deformação mecânica tem sido objeto de estudo por várias décadas. A maioria dessas ligas deve sua elevada resistência mecânica à formação de precipitados binários ou ternários extremamente finos e resistentes ao cisalhamento por deslocamentos, que dão ao material uma elevada tensão de escoamento[3]. A adição de Ag às ligas de Cu-Al com até 8,5%Al leva à formação de precipitados ricos em prata, que aumentam a dureza dessas ligas, sua resistência à corrosão sob tensão e modificam a concentração de equilíbrio[4]. A presença da prata introduz ainda algumas modificações na microestrutura[5] e na resistividade elétrica dessas ligas[6].

As ligas do sistema Cu-Al-Ag, em função de suas propriedades, são utilizadas na indústria eletroeletrônica, no tratamento de água como eletrodos que fornecem íons prata, na confecção de objetos ornamentais e de eletrodos para solda, além de existirem potencialmente outras aplicações. As ligas desse sistema apresentam, em um amplo intervalo de composições, as mesmas fases existentes nas ligas binárias do sistema Cu-Al, não tendo sido observado nelas fases ternárias. Entretanto, as fases da liga ternária mostram algumas características e intervalos de estabilidade diferentes daqueles observados nas fases

binárias[7,8]. O diagrama de equilíbrio da figura 1 mostra as fases presentes no sistema binário Cu-Al, na região rica em cobre[9].

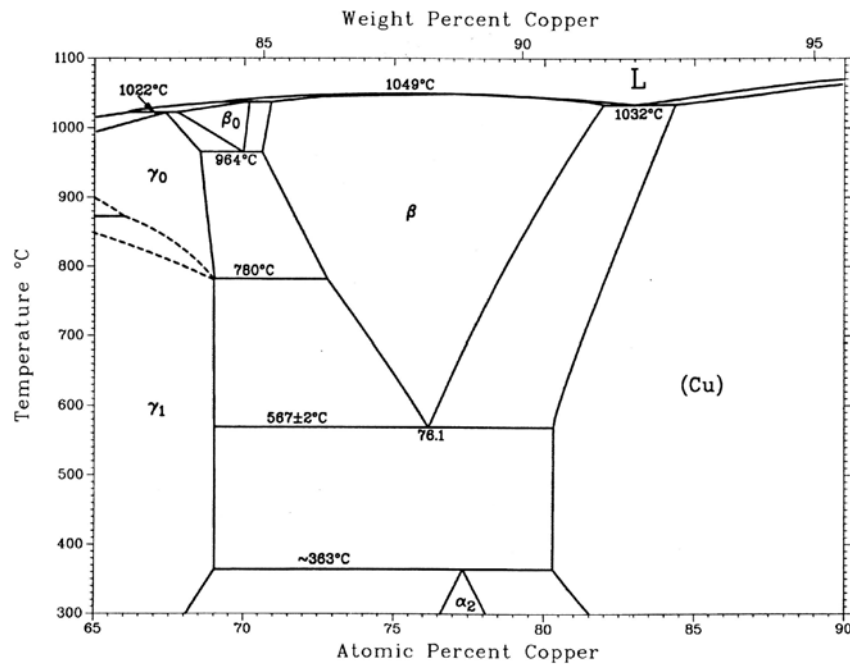


Figura 1 - Diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al, na região rica em cobre[9].

As ligas do sistema Cu-Al contendo até 8,5% Al, em peso, apresentam a fase α , uma solução sólida. As linhas liquidus e solidus são tão próximas que existe pouca diferença de composição entre as partes que solidificam antes ou depois, fazendo com que o equilíbrio seja atingido rapidamente e que a solução α seja, em geral, praticamente homogênea nas condições de arrefecimento na fusão. Com pouco mais de 8,5% Al aparece a fase ($\alpha + \gamma_1$), em ligas que tenham sido resfriadas a uma taxa moderada[10].

De acordo com o diagrama de equilíbrio Cu-Al, a solubilidade do alumínio no (Cu) está em torno de 19,7at.% Al na temperatura eutética e decresce abaixo da temperatura peritetóide. A fase ordenada α_2 , com uma estrutura ordenada cfc, existe em equilíbrio com (Cu) e γ_1 (Al₄Cu₉) abaixo da reação peritetóide $(\text{Cu}) + \gamma_1 \leftrightarrow \alpha_2$, e pode ser obtida de diferentes formas: por aplicação de deformação e tratamento de têmpera, por transformações isotérmicas a partir da fase β abaixo da temperatura eutetóide, por longo tempo de recozimento das fases ($\alpha + \gamma_1$) e por precipitação da fase α_2 a partir de uma solução sólida supersaturada[11].

Gaudig e Warlimont [12] estudaram a estrutura de ordenamento de curto alcance de ligas α_2 -Cu-Al e estabeleceram que para concentrações excedendo o limite de solubilidade de α -Cu-Al duas fases diferentes foram observadas, a fase conhecida α_2 a 340 ° C e uma nova fase, designada α_3 a 250° C.

Popplewell e Crane [13] investigaram o mecanismo de reforço do ordenamento em ligas de Cu-Al com concentração de 1,8 a 9%Al e estabeleceram que o decréscimo da resistência pode estar associado com o desenvolvimento de ordenamento nas ligas.

Trieb e Veith [14] estudaram a cinética de ordenamento de curto alcance em ligas α -Cu-Al por medidas de resistividade elétrica e observaram a presença de dois processos cinéticos no ajustamento de um novo equilíbrio. Este foi interpretado por um modelo heterogêneo de ordem de curto alcance, em vez do modelo estatístico homogêneo de ordem de curto alcance freqüentemente usado.

Varschavsky [15] investigou a cinética de ordenamento de curto alcance em ligas α_2 -Cu-Al e estabeleceu que o processo de ordenamento pode ser melhor explicado em termos de um modelo de ordenamento de curto alcance homogêneo, em vez de um modelo de ordenamento disperso heterogêneo.

Adorno [16] estudou as transformações de fases no sistema Cu-Al-Ag, na região rica em cobre em 19 ligas com composições variando entre 4,8 e 18,8%Al e de 1,8 a 49,1%Ag, utilizando as técnicas de difração de raios X (DRX), análise térmica diferencial (ATD), metalografia, microsonda eletrônica e dilatometria. Após analisar as seções isotérmicas para amostras no estado recozido e submetidas à têmpera a partir de várias temperaturas entre 250 e 850°C, observou uma alteração na extensão dos campos de fase com o aumento da temperatura e uma ligeira ampliação no intervalo de estabilidade da fase β , em comparação com o observado para a liga binária Cu-Al, provavelmente devido à presença de precipitados de prata.

Varschavski et al. [17] propuseram um modelo que descreve a cinética de segregação de soluto para as deslocações parciais em solução sólida de ligas laminadas a frio. O modelo forneceu informações do comportamento cinético, observado em uma liga de Cu-19at.%Al deformada, onde dois processos desconhecidos puderam ser avaliados utilizando experiências de calorimetria isotérmicas.

Varschavski et al. [18] estudaram a cinética de ordenamento de curto alcance influenciada pelo complexo vacância-soluto, na liga Cu-5%Zn laminada a frio,

utilizando calorimetria isotérmica. As curvas isotérmicas foram utilizadas para determinar a energia de ativação, $w = 2.90 \text{ kJ mol}^{-1}$, para o processo de ordenamento nessa liga.

Varschavsky et al. [19] estudaram a cinética de segregação de soluto para deslocações parciais na liga de Cu-3,34%at.Sn usando uma aproximação fenomenológica com calorimetria exploratória diferencial e calorimetria isotérmica. O material deformado apresentou um excesso dissociado de deslocações nas extremidades, que chegou aproximadamente a $9,8 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ e foi calculado usando modelos propostos por outros autores, junto com análises das curvas de recristalização calorimétrica.

Lerner et al. [20] estudaram a adição de 2%Sn na liga Cu-4,5%Al e observaram um aumento na susceptibilidade à ruptura por mercúrio líquido. A liga de Cu-Al-Sn é mais susceptível na condição de resfriamento lento do que na condição solubilizada e submetida à têmpera. Isso é consistente com a idéia de que o estanho tende a segregar para os contornos do grão e a intensificar a descoesão entre eles.

Varschavsky et al. [21] propuseram um modelo descrevendo o papel de vacâncias ligadas e não-ligadas, para prever o decréscimo de defeitos e a cinética de ordem de curto-alcance de ligas binárias submetidas à têmpera durante experiências de aquecimentos lineares. Este modelo foi aplicado para as curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para a liga Cu-5at.% Zn submetida à têmpera em diferentes temperaturas. O valor de $89,12 \pm 0,32 \text{ kJmol}^{-1}$ foi obtido para a liga estudada. A contribuição relativa de vacâncias ligadas e não-ligadas por partição de energia de ativação efetiva corresponde ao processo de ordenamento.

Varschavsky et al. [22] estudaram a influência de vacâncias ligadas na cinética de ordenamento de curto alcance na liga Cu-10at.%Al utilizando medidas de calorimetria exploratória diferencial e obtiveram um valor de $85,6 \text{ kJmol}^{-1}$ para a energia de ativação para a migração do complexo vacância-soluto. Uma contribuição significativa de vacâncias ligadas e não-ligadas ao processo de ordenamento também foi determinada.

Donoso et al. [23] estudaram a cinética de ordem de curto alcance na liga Cu-10at.%Al por calorimetria isotérmica diferencial e obtiveram um valor de $w = -3,66 \text{ kJmol}^{-1}$ para a energia de ativação da reação de ordenamento e $87,6 \text{ kJmol}^{-1}$ para a energia de ativação de migração do complexo vacância-soluto.

Divinski et al [24] estudaram a difusão de Ag nos contornos de grão do cobre policristalino e encontraram um valor de $Q = 108,6 \text{ kJmol}^{-1}$ para a energia de ativação para difusão.

Gupta [25] estudou a cinética da precipitação descontínua e da dissolução dos precipitados celulares em ligas de Cu-3 at.%Ag e Cu-4 at.%Ag. As velocidades de crescimento das células foram medidas por microscopia óptica e os espaçamentos interlamelares foram medidos por microscopia eletrônica de varredura. O autor observou que as ligas de Cu-Ag decompõem em uma estrutura lamelar consistindo de lamelas alternadas das fases ricas em cobre e em prata, quando uma solução sólida da liga foi envelhecida abaixo da temperatura solvus.

Adorno et al. [26] estudaram a cinética da formação de precipitados ricos em prata em ligas de Cu-Al-Ag contendo 2%Al em peso e 2, 4, 6, 8, 10 e 12%Ag, em peso. Os resultados indicaram que a energia de ativação para formação dos precipitados ricos em Ag diminui com o aumento na concentração de Ag e que foi possível calcular os valores das energias de ativação para difusão de Ag e nucleação dos precipitados ricos em Ag.

Adorno et al. [6] estudaram a distribuição de precipitados de prata e a influência da composição na resistividade elétrica em 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, através de medida 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 à 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 a coalescência de precipitados.

Adorno et al. [27] estudaram a influência de adição de prata no comportamento de envelhecimento da liga Cu-10,4at.%Al utilizando medidas de microdureza, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por 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.

Adorno et al. [28] estudaram a 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, através de medidas de variação de microdureza com a temperatura e o tempo. Os resultados obtidos 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.

Adorno et al. [29] estudaram a influência de 2, 4, 6, 8, 10 e 12%Ag na cinética de envelhecimento isotérmico da liga Cu-8%Al. Os resultados indicaram que a presença de prata é responsável por uma mudança na concentração de equilíbrio para concentrações mais elevadas de Al, permitindo a formação da fase γ_1 (Al_4Cu_9) nesta liga. Para adições de prata inferiores a 6% o processo cinético dominante é a precipitação da prata e para adições de 8 a 12 %Ag predomina a nucleação da fase perlítica.

Adorno et al. [30] estudaram a influência da adição de 2, 4, 6, 8, 10 e 12%Ag no comportamento térmico da liga Cu-8%Al em peso, utilizando calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), 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 (Cu_9Al_4) e as transições metaestáveis que são observadas apenas em ligas com no mínimo 9%Al em peso.

Adorno et al. [31] estudaram a influência de adições de 2, 4, 6 e 8% de Ag, em peso, na cinética de recristalização da liga Cu-5%Al com taxas de deformação de 40, 70 e 90% 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.

Adorno et al. [32] estudaram as 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. Os resultados 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.

Adorno et al. [33] estudaram as propriedades mecânicas e a energia de precipitação na liga Cu-5,4%Al-5,2%Ag através de medidas de microdureza e analisaram a nucleação e a energia de precipitação da fase rica em prata. Concluíram que os resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Panseri e Leoni[34]. Além disso dados de difração de raios X indicaram que a precipitação da fase rica em prata é responsável pelo aumento na dureza da liga.

Cilense et al. [35] estudaram a cinética de precipitação na liga Cu-5%Al por medidas resistividade elétrica e concluíram que a energia de ativação permanece

constante para as 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%.

Málek [36] estudou a correlação entre os parâmetros cinéticos e os modelos cinéticos, a partir de dados não-isotérmicos e propôs um método para caracterizar o modelo cinético e para calcular os parâmetros cinéticos.

Morales et al. [37] discutiram a teoria cinética da sobreposição de transformações de fase utilizando dilatometria e propuseram uma análise para caracterizar os mecanismos de nucleação e crescimento dos processos individuais.

Myhr e Grong [38] propuseram uma forma de modelagem para transformações não-isotérmicas em ligas diluídas, considerando os efeitos acoplados de nucleação, crescimento e espessamento das partículas e observaram que o processo global de transformação é influenciado pelas etapas iniciais do processo cinético.

Baram e Erukhimovitch [39] discutiram a aplicação de métodos de análise térmica à cinética de nucleação e crescimento e estabeleceram que somente as transformações com saturação de sítios, ou seja, aquelas em que a taxa de nucleação é zero, podem ser analisadas de forma adequada pela equação geral não-isotérmica para a fração transformada.

3. Fundamentos de Difusão

A rigidez de um sólido cristalino implica que os átomos tenham posições bem estabelecidas uns em relação aos outros. Entretanto, sabe-se que os átomos oscilam em torno de suas posições de equilíbrio com uma amplitude média que aumenta com a temperatura da rede cristalina. Em ocasiões bastante raras, as oscilações relativas de um grupo local de átomos serão tais que um desses átomos irá saltar de sua posição original e passar a ocupar uma nova posição adjacente. A fração das oscilações de átomos, que leva a um salto como esse, é extremamente pequena mesmo a temperaturas próximas do ponto de fusão. Apesar disso, esses movimentos são essenciais nas transformações que ocorrem nos materiais sólidos. Um exemplo disso surge quando se considera um precipitado rico em átomos de B que se forma no resfriamento de uma liga metálica A-B. O precipitado, por definição, possui mais átomos de B do que um volume equivalente da solução sólida original A-B. Portanto, o crescimento do precipitado depende dos átomos de B que estão se difundindo da liga para o precipitado em crescimento. Se a mesma liga for aquecida depois que a precipitação tenha ocorrido, a situação de equilíbrio corresponderá a uma liga

homogênea monofásica. Entretanto, a nova dissolução dos precipitados requer agora a difusão do soluto do precipitado para a matriz.

Como a difusão ocorre por saltos atômicos que são dados ao acaso através do cristal, o problema é relacionar este fato a parâmetros macroscópicos mensuráveis, tais como fluxo ou concentração. Considerando-se os saltos atômicos ocorrendo com frequência ν e que saltos em todas as direções sejam igualmente prováveis, e considerando-se ainda dois planos atômicos paralelos, perpendiculares ao eixo x , denominados 1 e 2 e separados por uma distância d e chamando de n_1 e n_2 , respectivamente, o número de impurezas por cm^2 em cada um desses planos, em uma rede cúbica simples existirão seis direções de salto possíveis para qualquer átomo considerado. Dessa forma, apenas um sexto dos átomos no plano 1, que saltam em algum incremento de tempo δt , irão pular para o plano 2.

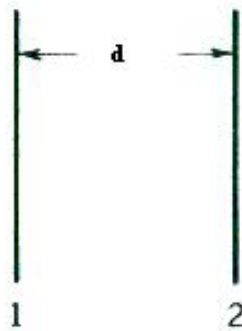


Figura 2 - Modelo representando dois planos atômicos separados pela distância interatômica d [40].

O número de átomos saltando então do plano 1 para o plano 2 no intervalo δt será $n_1(\nu/6)\delta t$. Supondo que a frequência seja a mesma em ambos os planos, o número de átomos saltando de 2 para 1 será $n_2(\nu/6)\delta t$ e, portanto, o fluxo resultante será dado por:

$$1/6 \nu \delta t (n_1 - n_2) = J \delta t = \text{átomos/cm}^2 \quad (1)$$

onde J é o fluxo resultante de átomos e tem unidades de átomos $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ou $\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. A equação (1) é uma equação de fluxo e informa que, quando $n_1 = n_2$, teremos $J = 0$, ou seja, não existe fluxo resultante em um sistema homogêneo. Um parâmetro relacionado a n_1 que é mais comumente medido é C_1 , a concentração de impurezas nas vizinhanças do plano 1; a concentração tem unidades de átomos por cm^3 . Se a distância d estiver associada a cada plano

de átomos, então $C_1 = n_1/d$. Na verdade nunca se mede C para um dado plano, mas ela pode ser medida periodicamente através de uma amostra do material, e admitindo-se então que C varia continuamente com a distância x , a concentração pode ser determinada para qualquer valor de x . Usando $C = n/d$,

$$J = 1/6 v d (C_1 - C_2) \quad (2)$$

Da continuidade da função $C(x)$, pode-se então escrever:

$$C_2 = C_1 + d \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t \quad (3)$$

onde a derivada parcial é usada para enfatizar que o gradiente $\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t$ pode e deverá variar com o tempo. Combinando essas duas equações, teremos:

$$J = -\frac{1}{6} v d^2 \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t \quad (4)$$

O fluxo J fica agora relacionado com um parâmetro experimentalmente mensurável, o gradiente de concentração, para o caso em que C varia somente ao longo do eixo x . A razão entre J e $\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t$ é definida como o coeficiente de difusão D ,

$$D \equiv \frac{-J}{\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t} \quad (5)$$

A partir do modelo usado para obter a equação (4), pode-se concluir que:

$$D = 1/6 v d^2 \quad (6)$$

Esta equação é válida para qualquer partícula difundindo ao acaso em qualquer rede onde v for independente da direção de salto ou, efetivamente, para qualquer cristal com simetria cúbica.

A capacidade dos átomos se difundirem deriva diretamente do fato de que, em qualquer temperatura finita eles possuem uma energia cinética térmica, cujo valor médio é KT por átomo, onde K é a constante de Boltzmann. Para se movimentar de uma posição a outra, o átomo tem que vencer uma barreira de energia equivalente a Q , chamada de energia de ativação para a difusão, que surge principalmente porque o átomo tem que abrir o seu caminho entre os átomos de sua vizinhança. Nos sólidos, o valor de Q é quase sempre muito maior que KT e, para que possa se movimentar, o átomo deve adquirir a energia Q através de colisões com seus vizinhos. Resultados da Mecânica Estatística mostram que a probabilidade de um átomo adquirir esta energia é proporcional a $\exp(-Q/KT)$, conhecido como fator de Boltzmann, o que indica de maneira evidente que a velocidade de difusão atômica em qualquer material deve ser fortemente dependente da temperatura. Essas velocidades são expressas em termos do coeficiente de difusão D . Empiricamente se sabe que D varia exponencialmente com a temperatura, sendo essa dependência freqüentemente representada pela equação

$$D = D_o \exp(-Q/KT) \quad (7)$$

onde D_o e Q são constantes específicas para cada sistema considerado. Na equação (6), d é basicamente o parâmetro de rede e varia muito pouco com a temperatura e a composição. A freqüência de saltos v fornece o aumento exponencial com a temperatura e pode também variar bastante com a concentração[40].

4. Endurecimento por Precipitação

A produção de um material que possua resistência mecânica considerável tanto na temperatura ambiente como em temperaturas elevadas é de grande importância prática. Uma das formas mais comuns de se obter o endurecimento é através da precipitação a partir de uma solução sólida supersaturada. A exigência básica para que um sistema de ligas apresente endurecimento por envelhecimento é que o limite da solubilidade sólida deve decrescer com o decréscimo da temperatura, como mostrado na figura 3. Neste

caso, uma liga C existe como uma solução sólida homogênea α a temperaturas elevadas, mas no resfriamento ela torna-se supersaturada em relação a uma segunda fase, β . Nas temperaturas mais baixas esta fase β se separa da rede e ocorre então o endurecimento. Durante o tratamento térmico para obtenção do endurecimento por precipitação, a liga é inicialmente solubilizada a uma temperatura elevada e então rapidamente resfriada por têmpera em água ou em algum outro meio resfriante. O resfriamento rápido suprime a separação da fase β , fazendo com que a liga exista, na temperatura mais baixa, em um estado supersaturado instável. Entretanto, se após a têmpera a liga for submetida a um tratamento de envelhecimento por um tempo suficiente, ocorre a precipitação da segunda fase. Esta precipitação irá ocorrer por um processo de nucleação e crescimento, com as flutuações na concentração do soluto permitindo a formação de pequenos aglomerados de átomos na rede, os quais atuam como núcleos para o precipitado. A velocidade com que esses núcleos crescem é controlada pela velocidade da migração atômica, o que faz com que o processo de precipitação seja intensificado com o aumento na temperatura de envelhecimento. Porém, o precipitado torna-se mais fino conforme baixa a temperatura na qual ocorre a precipitação e o endurecimento da liga fica associado à dispersão crítica do precipitado. Se, em uma dada temperatura, ocorrer um envelhecimento prolongado, isso levará a um coalescimento ou um espessamento das partículas, ou seja, aquelas partículas pequenas tendem a re-dissolver e as grandes a aumentar o seu tamanho e o grande número de pequenas partículas, finamente dispersas, é gradualmente substituído por um número menor de partículas mais espessas e bastante espalhadas. Nesta situação, a liga torna-se mais mole e diz-se então que ela está na condição de superenvelhecimento.

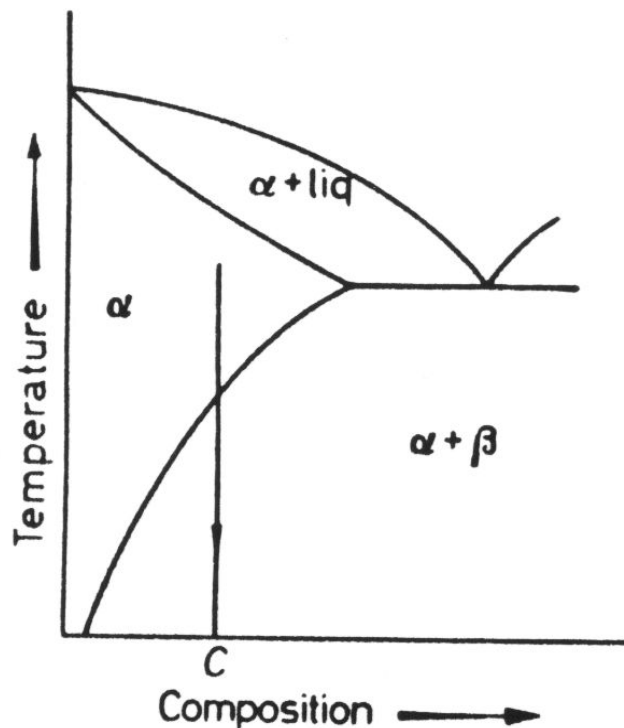


Figura 3 - Sistema no qual é possível ocorrer endurecimento por precipitação[41].

Na prática, os tratamentos de têmpera provocam pequenas mudanças em várias propriedades mecânicas e físicas das ligas do sistema estudado, porque a concentração de equilíbrio dos átomos de soluto e também dos defeitos pontuais em excesso são retidas durante o processo, e ainda porque a própria têmpera produz deformações na rede. Provavelmente a propriedade mais afetada seja a resistência elétrica e ela, em geral, aumenta consideravelmente. Por outro lado, as propriedades mecânicas são relativamente pouco afetadas. No envelhecimento, as variações nas propriedades de um material previamente submetido à têmpera são mais marcantes e, em particular, as propriedades mecânicas passam por modificações consideráveis. As propriedades mais diretamente relacionadas com a estrutura, como dureza e tensão de escoamento, são, obviamente, bastante dependentes da distribuição estrutural das fases e, conseqüentemente, as ligas assim consideradas irão, em geral, apresentar um amolecimento à medida que os precipitados finamente dispersos vão espessando.

Uma teoria simplificada da precipitação, envolvendo a nucleação e o crescimento de partículas da nova fase que deve se formar no equilíbrio permite prever que a liga deve exibir um pico isolado de endurecimento, um decréscimo na resistividade elétrica e um aumento no parâmetro de rede (admitindo-se que o átomo do soluto seja menor que o

átomo do solvente), conforme o átomo de soluto vá sendo removido da solução. Mudanças como essas são observadas na prática, mas apenas em baixa supersaturação a temperaturas elevadas de envelhecimento. Quando a supersaturação é grande a temperaturas de envelhecimento baixas, as diversas variações nas propriedades não são consistentes com um modelo tão simplificado de precipitação. A liga pode apresentar dois ou mais picos de endurecimento por envelhecimento e a resistência elétrica e o parâmetro de rede podem não apresentar a variação esperada. Um processo de endurecimento que ocorre em dois estágios é observado em ligas de Al-Cu, onde o endurecimento inicial ocorre sem qualquer precipitação detectável por microscopia óptica e é acompanhado de um decréscimo na condutividade elétrica, sem apresentar nenhuma variação no parâmetro de rede. Os resultados de investigação metalográfica, de maneira geral, evidenciam que as mudanças microestruturais que ocorrem durante os estágios iniciais do envelhecimento acontecem em uma escala que não pode ser definida por microscopia óptica, embora nestes estágios iniciais aconteçam as modificações mais profundas nas propriedades dos materiais. Dessa forma, a análise do processo requer o uso de técnicas mais sensíveis e refinadas, como difratometria de raios X e microscopia eletrônica[41].

5. Cinética Isotérmica

Os sistemas heterogêneos consistem de uma mistura de fases e as transformações nesses sistemas ocorrem pelo crescimento de uma ou mais fases às custas das outras. Em geral, cada fase não é observada como uma entidade única, mas como uma dispersão de domínios menores. A transformação envolve a formação de novos domínios do produto, o que é chamado de nucleação, e o avanço dos contornos da fase, chamado de crescimento. A velocidade de uma transformação como essa depende da velocidade de nucleação, da velocidade de crescimento dos domínios individuais e do efeito da interferência entre domínios vizinhos, por contato direto e também por competição de longo alcance pelos átomos do soluto.

Empiricamente verifica-se que uma equação da forma geral

$$\frac{dy}{dt} = k^n t^{n-1} (1 - y) \quad (8)$$

descreve a cinética isotérmica de uma grande variedade de reações em metais. Nessa equação, $y(t)$ é a fração transformada, definida como a razão entre o número de átomos por volume unitário na configuração final, no tempo t , e o número de átomos por volume unitário disponível para a transformação em $t = 0$, k e n são parâmetros cinéticos. A velocidade da reação é pequena no início, aumenta até um máximo e então decresce até zero, devido aos efeitos da interferência mútua. Admitindo que k e n sejam constantes independentes de y (e, portanto, de t) a temperatura constante, é possível integrar a equação (8) e obter:

$$\ln \frac{1}{1-y} = (kt)^n \quad (9)$$

que fornece uma curva sigmoideal de velocidade e pode ser escrita na forma equivalente:

$$y = 1 - e^{-(kt)^n} \quad (10)$$

Esta equação é conhecida como equação de Johnson-Mehl-Avrami (JMA). O expoente do tempo n e a constante de velocidade k são parâmetros cinéticos úteis que fornecem uma descrição concisa da cinética de reação isotérmica, quando a equação (10) pode ser aplicada. Na prática, se $k > 1,0 \text{ s}^{-1}$ a reação é muito rápida para ser seguida experimentalmente.

A figura 4 mostra algumas curvas de velocidade que seguem a equação (10). Quando o tempo é colocado em escala logarítmica, a forma da curva fica determinada por n e a constante k fixa a posição no eixo do tempo.

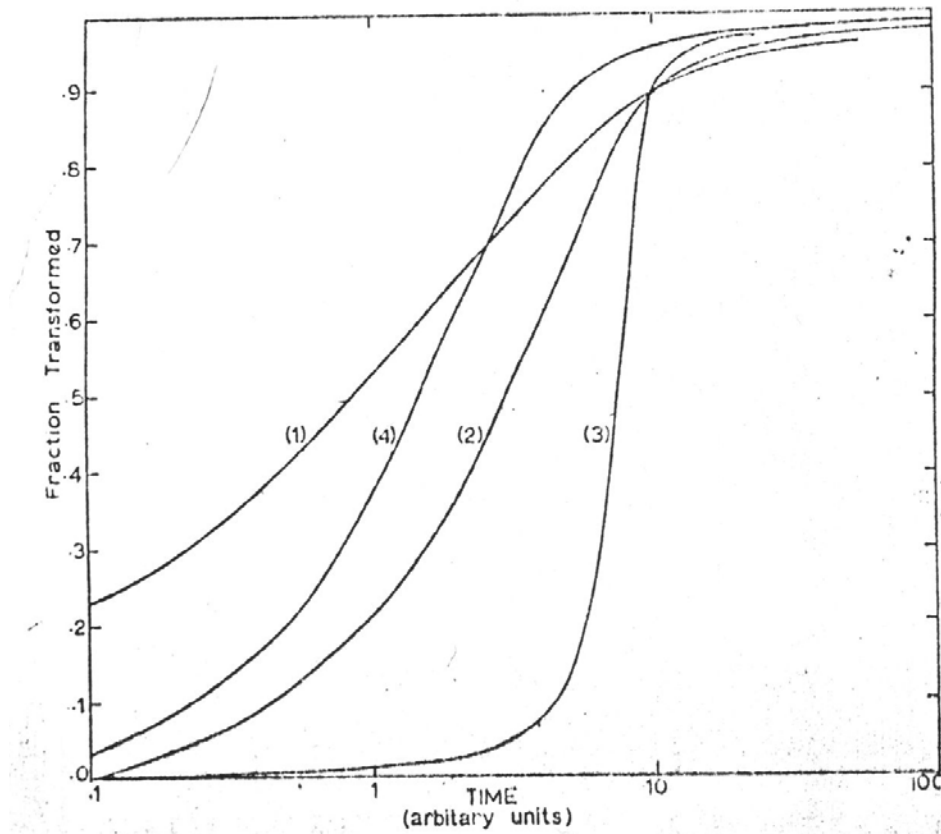


Figura 4 - Curvas de reação que seguem a equação de JMA[42].

Muitas transformações em metais apresentam um período de incubação ou indução, durante o qual não ocorre nenhuma transformação detectável e a medida de t é obtida a partir de um zero comum, que corresponde geralmente ao tempo que a amostra leva para atingir a temperatura de reação.

Em geral, as velocidades de reação aumentam com o aumento da temperatura. Além disso, desde que o intervalo de temperaturas não seja muito grande, a dependência com a temperatura, da maioria das reações, obedece a uma equação do tipo de Arrhenius, ou seja, existe uma relação linear entre o logaritmo da constante de velocidade k e o recíproco da temperatura absoluta. Isto se aplica tanto às reações homogêneas como heterogêneas, desde de que termicamente ativadas. Assim, é sempre possível definir uma energia de ativação empírica E_A a partir da equação:

$$k = k_0 e^{-E_A/RT} \quad (11)$$

onde k_0 é o fator pré-exponencial associado com o fator de frequência e K é a constante de Boltzmann.

A determinação da velocidade de reação consiste, basicamente, na determinação da concentração de uma fase como função do tempo, fornecendo dy/dt diretamente. Esta abordagem direta é difícil de ser usada para transformações em metais e ligas metálicas. Uma abordagem alternativa e mais conveniente, do ponto de vista prático, é observar a variação de alguma propriedade física que seja função da concentração de uma das fases, admitindo-se que existe uma relação linear entre o valor da propriedade observada e a fração transformada ou a concentração de um dos componentes. Com base nesta hipótese, a velocidade da reação é igualada à velocidade de variação da propriedade física. Medidas de variações nas dimensões lineares ou volumétricas (dilatometria), na resistividade elétrica, nas propriedades magnéticas, nas propriedades mecânicas (dureza), na liberação do calor da reação, estão entre as mais utilizadas. Utilizando-se a variação de alguma propriedade física associada com a velocidade da reação, pode-se obter um registro automático, contínuo e bastante rápido da reação em uma amostra, sem perturbar a temperatura e as demais condições do sistema[42].

6. Cinética Não-Isotérmica

Como a estrutura de rede dos metais varia com a temperatura devido às transformações de fase, estes materiais apresentam uma variação significativa de volume durante o aquecimento e o resfriamento. As transformações de fase são geralmente acompanhadas por uma variação do volume unitário, na temperatura em que a transformação ocorre. Este comportamento pode ser detectado por uma mudança no comprimento da amostra, e a dilatometria é geralmente usada para registrar essa variação no comprimento durante o aquecimento ou resfriamento. Na interpretação de uma curva de dilatação, admite-se que a variação do comprimento observada é proporcional à fração de volume da transformação[43] e que a curva é isotrópica. Para pequenas mudanças de volume, a variação do comprimento relativo (ε) de uma amostra está relacionada à variação do volume relativo como segue[43-45]:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{V - V_0}{3V_0} = \frac{\Delta V}{3V_0} \quad (12)$$

onde L é o comprimento de uma amostra em qualquer temperatura e L_0 o comprimento inicial na temperatura ambiente. ΔV e V_0 são as variações do volume unitário e volume unitário inicial, respectivamente[46].

As curvas de $\Delta L/L_0$ em função da temperatura de aquecimento, e as curvas derivadas $d(\Delta L/L_0)/dT$ em função da temperatura, apresentam picos que podem ser associados com as contrações e dilatações da amostra nas temperaturas correspondentes. A variação na razão de aquecimento da amostra provoca um deslocamento na posição dos picos e as diversas curvas assim obtidas servem de base para o estudo cinético não-isotérmico do processo associado às transformações que estão ocorrendo na amostra. Na análise não-isotérmica efetuada a uma razão de aquecimento constante, as energias de ativação para o processo podem ser obtidas utilizando-se o método de Kissinger[47], segundo a equação:

$$\ln[\phi/T_p^2]=C_1-E/RT_p \quad (13)$$

ou o método de Ozawa [48], conforme a equação:

$$\ln[\phi]=C_2-E/RT_p \quad (14)$$

Em um experimento de termodilatometria, o máximo da velocidade de reação coincide com o pico correspondente à transformação e a determinação das temperaturas de pico T_p em diferentes razões de aquecimento ϕ permite que se construa um gráfico de $\ln \phi$ em função de $1/T_p$ (método de Ozawa) ou de $\ln \phi/T^2$ em função de $1/T_p$ (método de Kissinger). O coeficiente angular da reta obtida nesses gráficos fornece a energia de ativação para o processo considerado.

7. Aplicabilidade dos Métodos Isotérmico e Não-Isotérmico

A validade da aplicação da equação de velocidade de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) à cinética das transformações não-isotérmicas foi examinada por Henderson[49], que mostrou que esse procedimento só pode ser utilizado considerando-se algumas restrições específicas. Essas restrições limitam a aplicabilidade do formalismo de Johnson-Mehl-Avrami às transformações conhecidas como de saturação de sítios. Com essas

restrições, Baram[50] mostrou que a análise não-isotérmica e a equação de Johnson-Mehl-Avrami são equivalentes, justificando assim o uso de métodos de análise térmica para o estudo da cinética não-isotérmica das transformações que envolvem nucleação e crescimento, incluindo o cálculo das energias de ativação e da ordem da reação. Com o uso da equação de Johnson-Mehl-Avrami foi também observado que o método de Ozawa para o cálculo das energias de ativação é aplicável apenas às transições não-isotérmicas que envolvam saturação de sítios e nucleação heterogênea[51].

8. Objetivos

Este trabalho teve como objetivos o estudo da cinética de precipitação de Ag na liga Cu-7%Al-4%Ag e a determinação das energias de ativação associadas aos processos cinéticos, utilizando-se os métodos isotérmico e não-isotérmico.

9. Técnicas Experimentais Utilizadas

9.1. Medidas de Microdureza

A dureza, embora não seja uma propriedade fundamental, pode ser considerada como um efeito resultante de diversas propriedades de um metal e parece estar intimamente relacionada com sua resistência nominal à deformação. As medidas de dureza se constituem em um método não-destrutivo bastante útil para testar a resistência de um material à deformação e também a eficácia dos diversos tratamentos metalúrgicos, como tratamentos térmicos, endurecimento por deformação e outros[52]. A dureza de um material depende diretamente das forças de ligação entre os átomos, íons ou moléculas e do estado do material (processo de fabricação, tratamento térmico, etc.), assim como da resistência mecânica. Nos sólidos moleculares, como nos plásticos, as forças atuantes entre as moléculas (forças de Van der Waals) são baixas, e eles são relativamente menos duros. Os sólidos metálicos e iônicos, e os de ligação covalente, devido às forças de ligação mais intensas, são mais duros. A dureza do material também pode ser aumentada por tratamentos especiais, como adição de soluto, trabalho a frio, endurecimento por precipitação ou tratamentos térmicos específicos.

Todos os testes de dureza estão relacionados a praticamente três categorias de ensaios [53]: dureza por risco, dureza por rebote e dureza por penetração. Neste

último pode-se destacar vários testes tais como ensaio de dureza Brinell, ensaio de dureza Rockwell, ensaio de dureza e microdureza Vickers e Knoop, sendo que o método de dureza Vickers (HV) e o método da dureza Knoop (HK) são os mais utilizados.

O teste da pirâmide de Vickers foi introduzido em 1925 por Smith e Standland, e recebeu este nome devido à companhia Vickers-Armstrong Ltd. que fabricou máquinas para operar esse tipo de teste. É um método semelhante ao ensaio de dureza Brinell, já que também relaciona a carga aplicada com a área superficial de impressão. O marcador é uma pirâmide de diamante de base quadrada e a diagonal d é medida através de um microscópio.

Existe grande interesse na medida da dureza do material de componentes bastante pequenos ou mesmo de fases individuais em uma microestrutura. Esta medida é chamada de microdureza. Para garantir a precisão desta medida é necessário que se utilize um indentador bastante pequeno e técnicas muito mais precisas, tanto para o entalhe como para sua medida. Existem dois testes de microdureza de uso geral, os testes da pirâmide de diamante e o de riscagem de dureza. O marcador de pirâmide de diamante é o mais utilizado e existem dois sistemas de medida: o sistema da pirâmide de diamante de base quadrada, utilizando a pirâmide de Vickers, e o sistema da pirâmide de diamante de base romboédrica ou sistema de dureza da pirâmide de Knoop. Uma preparação extremamente cuidadosa da superfície da amostra é de grande importância nos testes de microdureza.

O tipo de teste de microdureza mais utilizado é o da pirâmide de Vickers, que utiliza como entalhador uma pirâmide de diamante de base quadrada, com ângulo entre as faces $\theta = 136^\circ$, como mostrado na figura 5. A medida da diagonal D da base da pirâmide entalhada no material, junto com o valor da carga aplicada P e do seno da metade do ângulo entre as faces, substituídos na equação 15 abaixo, fornecem um número que corresponde à dureza Vickers (HV).

$$HV = \frac{2 \cdot F \cdot \sin \frac{\theta}{2}}{D^2} \cdot 1000 \quad (15)$$

que depois de algumas transformações assume a forma:

$$HV = \frac{1854,4 \cdot F}{D^2} \quad (15a)$$

onde: HV = índice de dureza Vickers

F = carga aplicada (gf)

θ = ângulo entre as faces ($\theta = 136^\circ$)

D = média aritmética das diagonais da base da pirâmide entalhada no material, medida no microscópio (μm)

ou ainda:

$$HV = \frac{0,1891 \cdot P}{d^2} \quad (15b)$$

quando: P = carga aplicada (N).

d = média aritmética das diagonais da pirâmide (mm).

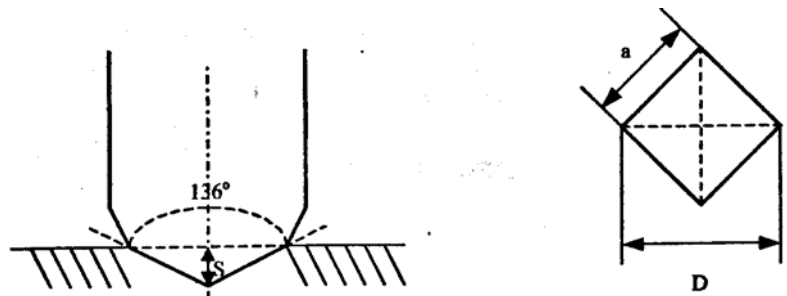


Figura 5 - Esquema representativo de aplicação do método Vickers[53].

9.2. Difratometria de Raios X (DRX)

Raios X são radiações eletromagnéticas que podem ser polarizadas, difratadas e refletidas. A condição para interferência construtiva da radiação X, refletida pelos planos cristalinos de um cristal, é dada pela relação: $2d\text{sen}\theta = n\lambda$, que é a lei fundamental da cristalografia de raios X, conhecida como lei de Bragg, onde: n = número de ordem, d = distância interplanar, λ = comprimento de onda do feixe monocromático e θ = ângulo de difração[54]. Ela estabelece que, para um dado comprimento de onda λ , o raio refletido emergirá apenas nos ângulos θ para os quais a relação acima é satisfeita. Nestas condições a

intensidade difratada apresenta picos de máximo que são produzidos por um conjunto de planos separados por uma distância interplanar d_{hkl} .

9.3. Microscopia Óptica (MO)

Dois tipos de microscópio óptico são utilizados na análise de materiais: de reflexão, também conhecido como metalúrgico, e de transmissão.

O microscópio óptico de transmissão é bastante utilizado na análise de materiais cerâmicos e poliméricos, como por exemplo, no estudo em plástico e vidros. As regiões cristalinas podem ser facilmente separadas de regiões amorfas com o auxílio de luz polarizada. Nos metais e semicondutores a penetração da luz é muito pequena. Nestes casos, utiliza-se exclusivamente o microscópio óptico de luz refletida.

A resolução do microscópio óptico é determinada pelo comprimento de onda da luz visível (4000-8000 Å), que é relativamente alta. Por microscopia pode-se observar grande parte dos defeitos cristalinos (contornos de grão, contornos de macla e contornos de subgrão) e constituintes microestruturais maiores do que 0,5 μm [55].

9.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Neste tipo de microscópio, os elétrons são acelerados em uma coluna através de duas ou três lentes eletromagnéticas, por tensões de 1 a 30 kV. Estas lentes obrigam um feixe de elétrons bastante colimado (50 a 200 Å de diâmetro) a atingir a superfície da amostra. Bobinas de varredura fazem o feixe varrer a superfície da amostra na forma de uma varredura quadrada. A corrente que passa pela bobina de varredura, sincronizada com as correspondentes bobinas de deflexão de um tubo de raios catódicos, produz uma imagem similar, mas aumentada. O limite de resolução de um MEV é cerca de uma ordem de grandeza melhor do que o do microscópio óptico (MO) e um pouco mais de uma ordem de grandeza pior do que o microscópio eletrônico de transmissão (MET). Enquanto na microscopia óptica a profundidade de campo decresce sensivelmente para aumentos crescentes, na microscopia eletrônica de varredura qualquer superfície boa condutora elétrica e estável em vácuo pode ser analisada com boa profundidade de foco[55].

9.5. Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX)

A Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX) utiliza os raios X produzidos por uma amostra quando esta é iluminada por elétrons em um microscópio eletrônico. Os sinais utilizados na análise química por EDX são gerados pela interação de um feixe de elétrons de alta energia com os elementos da superfície da amostra. Assim, cada elemento presente na amostra pode ser identificado pela comparação do espectro experimental com um banco de dados contendo os espectros de todos os elementos da tabela periódica[56].

9.6. Dilatometria

A dilatometria é uma técnica que determina as mudanças dimensionais dos materiais quando submetidos a um programa controlado de temperatura. Esse tipo de análise térmica oferece uma série de possibilidades de aplicação para testes de materiais e controle de qualidade, pesquisa e desenvolvimento de matérias-primas, bem como a determinação de transições de fase, comportamento de expansão, contração e sinterização no campo dos polímeros, metais, vidros, cerâmicas e compósitos[57].

10. Equipamentos Utilizados

Neste trabalho, as medidas de variação da microdureza com a temperatura de têmpera e o tempo de envelhecimento foram obtidas utilizando-se um microdurímetro digital Buehler Micromet 2003, com carga de 4,9 kgf. Cada valor da microdureza foi obtido a partir da média de 10 medidas, com desvio padrão em torno de 2%. Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando-se um difratômetro Siemens D5000 com radiação $\text{CuK}\alpha$ e amostras inteiras (não-pulverizadas). O estudo metalográfico das amostras foi efetuado utilizando-se um microscópio óptico Leica DMR e um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM T330A com um microanalisador Noran acoplado. As curvas dilatométricas foram obtidas utilizando-se um dilatômetro Netzsch 402ES.

11. Parte Experimental

As ligas Cu-7%Al e Cu-7%Al-4%Ag foram preparadas em um forno de indução magnética Inductotherm sob atmosfera de argônio, utilizando-se cadinho de grafite e materiais de partida com pureza em torno de 99,95%. Após a fusão, que se completou em poucos minutos, o material foi vazado em um recipiente apropriado, obtendo-se um tarugo cilíndrico com massa em torno de 50g, com diâmetro em torno de 20mm e comprimento em torno de 60mm. Esse tarugo passou depois por um processo de usinagem para retirada das pontas e laterais, regiões impróprias para o uso, porque devido ao resfriamento rápido ocorre uma pequena diferença na composição de fora para dentro do mesmo. As amostras foram coletadas do tarugo e laminadas a frio, até uma taxa de deformação de 50%, adequada para destruir a estrutura bruta de fusão e para o preparo dos corpos de prova utilizados nas medidas de microdureza. As amostras laminadas foram então cortadas em pequenos pedaços de aproximadamente 10 mm de lado e 1 mm de espessura.

As amostras obtidas foram submetidas a um tratamento térmico de recozimento prolongado, a 850 °C durante 120 h, para homogeneização. Após o recozimento, as amostras da liga Cu-7%Al-4%Ag foram novamente aquecidas a 850 °C durante uma hora e submetidas à têmpera em água gelada, para solubilização da prata. Algumas dessas amostras foram em seguida submetidas à têmperas sucessivas em água gelada, no intervalo de temperaturas de 100 a 900 °C, com as amostras mantidas em cada temperatura durante 1 hora, caracterizando assim um processo isocrônico. As outras amostras foram em seguida submetidas a um tratamento térmico de envelhecimento nas temperaturas de 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C. Essas temperaturas foram selecionadas a partir dos ensaios preliminares de variação isocrônica da microdureza com a temperatura de têmpera, que indicaram um máximo no valor da dureza em torno de 450 °C.

12. Resultados e Discussão

12.1. Medidas de Microdureza

Os valores de microdureza, obtidos para as ligas Cu-7%Al e Cu-7%Al-4%Ag nas condições de recozidas a 850°C e submetidas à têmpera partir de 850°C, estão mostrados na tabela 1. Nessa tabela pode-se observar que os valores mais elevados correspondem à liga recozida com adição de prata. Isso deve estar associado à presença de

precipitados ricos em Ag formados durante o resfriamento lento da amostra. Isso indica que a presença da fase rica em prata faz com que a liga apresente propriedades mecânicas diferentes daquelas observadas para a liga sem adições de Ag. Dados da literatura indicam que a temperatura de solubilização da prata na fase α -Cu-Al está em torno de 750 °C[28], confirmando então que a variação das propriedades mecânicas do material está diretamente relacionada com a formação desses precipitados. Pode-se observar também um aumento no valor da microdureza da liga Cu-7%Al submetida à têmpera, em relação ao valor obtido para essa liga no estado recozido. Esse aumento na microdureza deve estar relacionado com o trabalho a frio e, principalmente, com o tratamento térmico de têmpera. Sabe-se que as propriedades de um metal são alteradas pelo trabalho a frio, ou deformação de um metal a uma temperatura baixa em relação ao seu ponto de fusão. Entretanto, nem todas as propriedades são melhoradas, pois embora a resistência à deformação, a tensão de escoamento e a dureza aumentem com o trabalho a frio, a plasticidade e a facilidade com o que o metal se deforma são diminuídas. A ocorrência de endurecimento por encruamento em metais significa que a geração e o movimento das deslocações são dificultados. A facilidade com que as deslocações se multiplicam sugere que o endurecimento deve ser causado pelo aumento na resistência ao movimento das deslocações através da rede. A idéia básica do endurecimento é que algumas deslocações ficam ancoradas no interior do cristal e atuam como fontes de tensão interna que se opõem ao movimento das outras deslocações[41]. O alívio de tensões obtido no recozimento deve ser responsável pela diminuição da dureza, em relação à amostra submetida à têmpera.

Tabela 1 - Valores da microdureza das ligas estudadas.

Tratamento Térmico	Liga	Microdureza/HV
Recozida a 850°C durante 120 horas	Cu-7%Al	74,4
	Cu-7%Al-4%Ag	121,1
Submetida à têmpera a partir de 850°C	Cu-7%Al	81,2
	Cu-7%Al-4%Ag	85,4

12.2. Estudo Isocrônico

As amostras das ligas Cu-7%Al e Cu-7%Al-4%Ag, previamente submetidas à têmpera a partir de 850 °C durante 1 hora, foram em seguida submetidas à têmperas sucessivas em água gelada, no intervalo de temperaturas de 100 a 900 °C, com as amostras mantidas em cada temperatura durante 1 hora, caracterizando assim um processo isocrônico. O valor da microdureza, em cada temperatura, foi obtido a partir da média de 10 medidas, com desvio padrão em torno de 2%. Os resultados obtidos estão mostrados na tabela 2 e no gráfico da figura 6.

Na figura 6 pode-se observar que a dureza da liga Cu-7%Al-4%Ag apresenta um valor inicial que é superior ao da liga Cu-7%Al e esse valor permanece constante até 350 °C e a partir daí a dureza aumenta até um máximo, em torno de 450 °C, diminuindo depois até voltar a um valor próximo do valor inicial. Já o valor da dureza da liga Cu-7%Al permanece praticamente constante em todo o intervalo de temperaturas considerado.

A diferença nos valores iniciais da dureza das ligas com e sem adição de Ag está relacionada com a presença da prata, que deve distorcer a rede da matriz Cu-Al e introduzir deformações que aumentam a dureza da liga. O aumento nos valores da microdureza da liga Cu-7%Al-4%Ag, no intervalo de temperaturas entre 350 e 450 °C, está relacionado com a precipitação da prata solubilizada na matriz, como mostram as figuras 7 e 8. O crescimento dos precipitados, inicialmente coerentes com a matriz, faz com que a dureza da liga aumente, atingindo um máximo que deve corresponder ao máximo de precipitação. Depois que esse máximo é atingido, os precipitados devem se tornar incoerentes com a matriz, o que diminui sua influência na dureza da liga, e o aumento na temperatura deve provocar uma re-dissolução dos precipitados, o que também contribui para a diminuição da dureza da liga até valores próximos dos valores iniciais.

A partir do estudo isocrônico foi feita a escolha das temperaturas de envelhecimento utilizadas durante a análise dos processos cinéticos. Sabe-se que o termo $e^{-E_a/RT}$ da equação de Arrhenius (eq. 11), $k(T) = k_o \exp(-E_a / RT)$, está associado à fração de reagentes com energia suficiente para transpor a barreira de ativação[42]. Portanto, pode-se considerar que durante o processo isocrônico a fração transformada, durante 1 hora de tratamento térmico numa determinada temperatura, seja retida por têmpera. Com o aumento da temperatura de têmpera uma maior quantidade de produto é formada, devido a um aumento na energia dos reagentes, o que faz com que seja mais fácil a transposição da barreira de

ativação, favorecendo assim a conversão de reagentes em produtos. Como a reação de precipitação de Ag produz uma solução sólida de Al e Cu na Ag e esses precipitados são responsáveis pela variação das propriedades mecânicas da liga Cu-7%Al-4%Ag, como sugerido anteriormente, é esperada uma maior variação da microdureza do material próximo à temperatura onde é obtido o máximo da fração transformada nessa liga e, conseqüentemente, o estudo cinético pode ser realizado de forma mais adequada em torno desse ponto.

Tabela 2 - Valores da microdureza em função da temperatura de têmpera.

Temperatura /°C	Dureza /HV	
	Cu-7%Al	Cu-7%Al-4%Ag
850	73,1	84,5
100	73,6	83,2
200	72,9	84,3
300	74,5	83,0
350	73,5	83,5
400	74,6	99,2
450	74,9	133,4
500	74,3	125,6
550	74,5	111,3
600	74,9	96,9
700	74,8	89,1
800	75,4	85,7
900	75,5	83,8

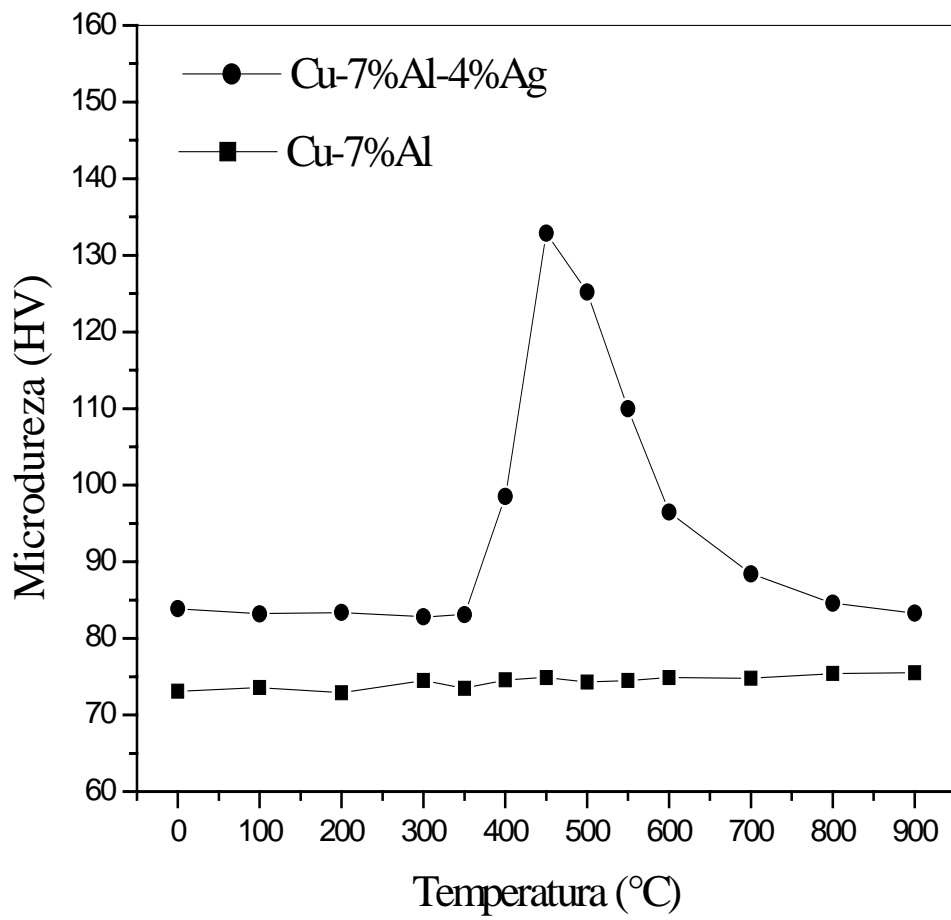


Figura 6 - Gráfico da variação isocrônica da microdureza das ligas em função da temperatura de têmpera.

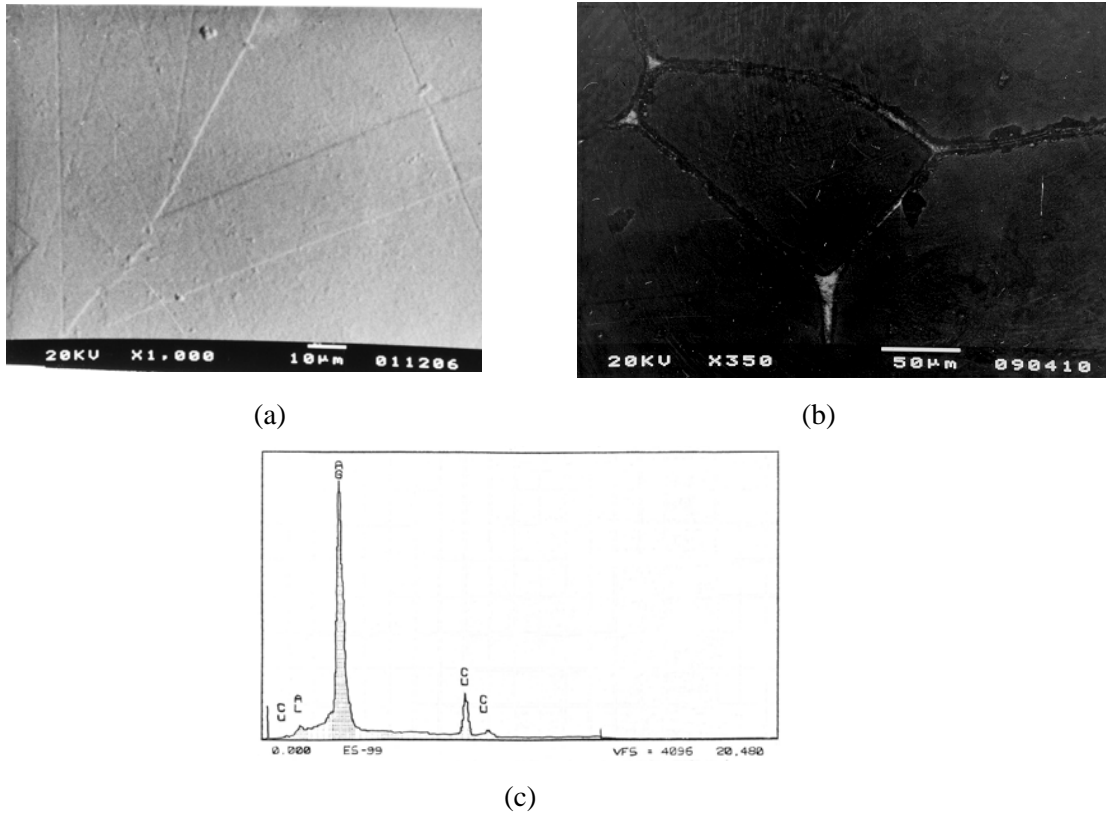


Figura 7 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a liga Cu-7%Al-4%Ag (a) inicialmente submetida à têmpera a partir de 850°C, e depois (b) submetida à têmpera a partir de 450 °C. (c) Espectro de EDX obtido a partir dos contornos de grão da liga na figura 8-b.

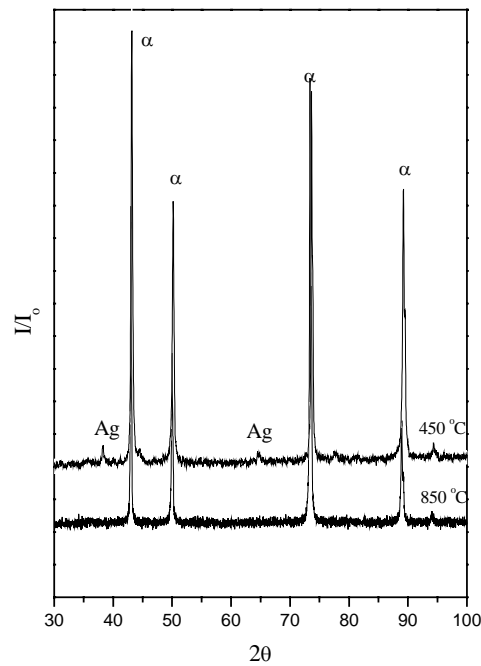


Figura 8- Difratogramas de raios X obtidos a partir da liga Cu-7%Al-4%Ag (a) inicialmente submetida à têmpera a partir de 850°C, e depois (b) submetida à têmpera a partir de 450 °C.

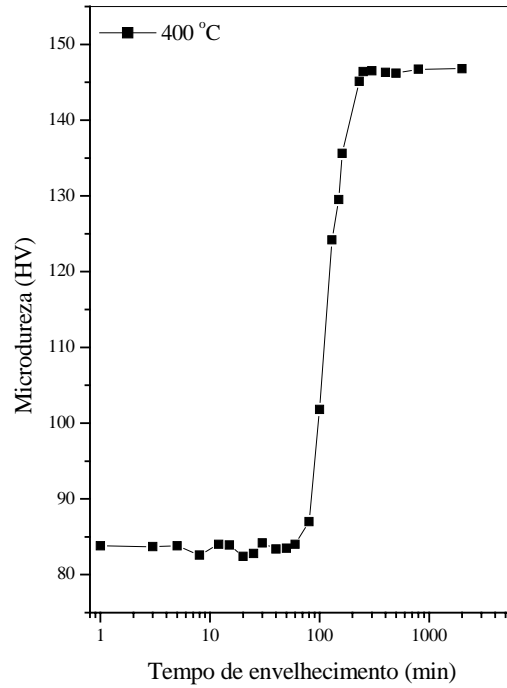
12.3. Estudo Isotérmico

Através do estudo isocrônico foi possível determinar a temperatura em que ocorreu o máximo de precipitação da prata na liga Cu-7%Al-4%Ag (em torno de 450°C). Para a realização do estudo isotérmico, foram selecionadas cinco temperaturas de envelhecimento, ao redor do máximo da curva isocrônica, nas quais foram realizadas medidas de variação da microdureza com o tempo de envelhecimento para a liga Cu-7%Al-4%Ag. A liga foi inicialmente submetida à têmpera a partir de 850 °C e em seguida envelhecida nas temperaturas previamente selecionadas: 400, 450, 500, 550 e 600 °C. As curvas de variação da microdureza com o tempo de envelhecimento, obtidas para a liga Cu-7%Al-4%Ag nas várias temperaturas de envelhecimento, estão mostradas nas figuras 9 a 11.

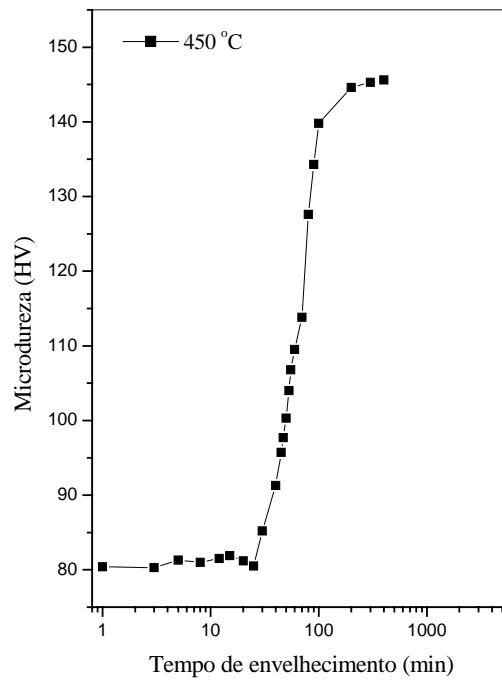
Nessas curvas é possível observar que o aumento de dureza foi sempre precedido de um período de incubação, que depende da temperatura de envelhecimento. É possível notar também que o período de incubação diminui com o aumento da temperatura para a liga estudada. O mesmo acontece com o período de estabilização da dureza após o endurecimento por precipitação. Quanto maior a temperatura de envelhecimento, mais rápido é o processo de estabilização da dureza.

É possível ainda verificar que a dureza inicial para a liga Cu-7%Al-4%Ag, permanece praticamente constante com a variação da temperatura de envelhecimento, enquanto ocorre uma pequena diminuição no valor da dureza de estabilização com o aumento da temperatura, o que pode estar relacionado com o tamanho e a quantidade dos precipitados.

Na figura 9-a, que mostra a curva isotérmica obtida para a liga Cu-7%Al-4%Ag envelhecida na temperatura de 400 °C, é possível analisar o processo de precipitação da prata, que ocorre de forma similar para as outras temperaturas. A figura 12 apresenta micrografias eletrônicas correspondentes à temperatura de 400 °C em diferentes tempos de envelhecimento. A figura 12-a, correspondente ao período de incubação da curva obtida a 400°C (figura 9-a), não apresenta precipitados ricos em prata. Com o aumento do tempo de envelhecimento é possível verificar que a prata precipita nos contornos de grão, ocasionando um aumento na dureza da liga, conforme mostra a figura 12-b.

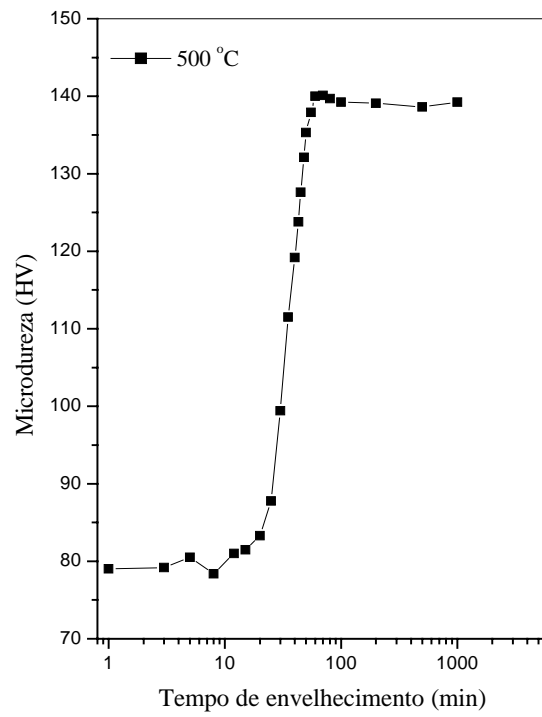


(a)

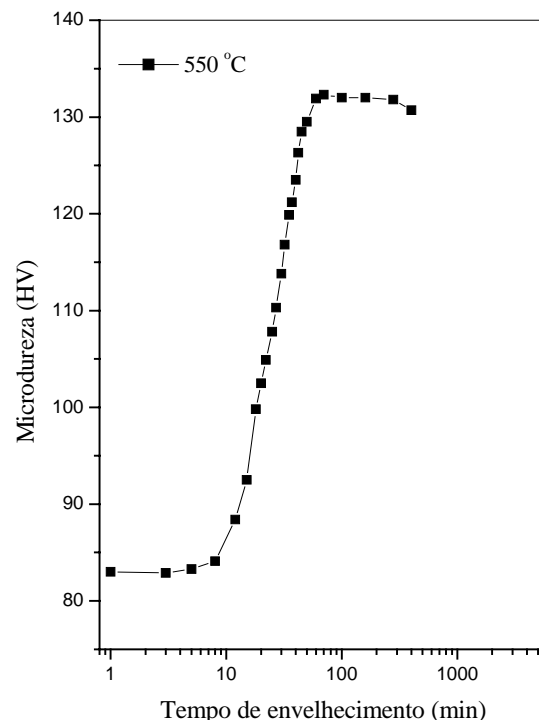


(b)

Figura 9 - Curvas de variação da microdureza em função do tempo, obtidas através dos pontos experimentais para liga Cu-7%Al-4%Ag envelhecida nas temperaturas consideradas.

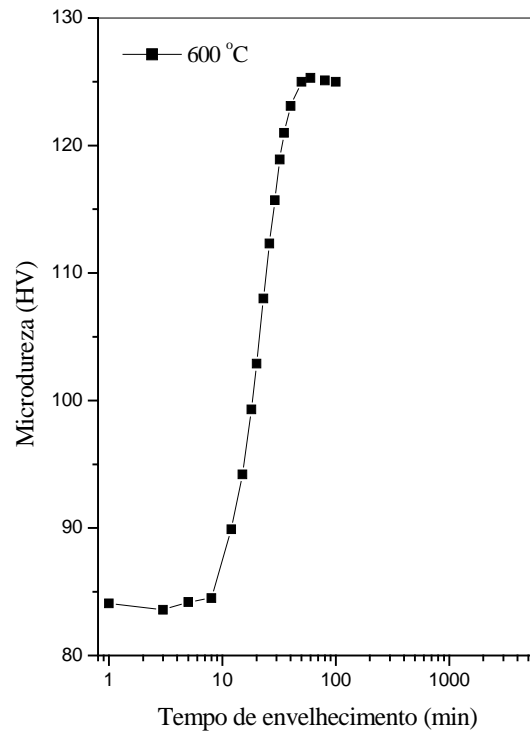


(a)

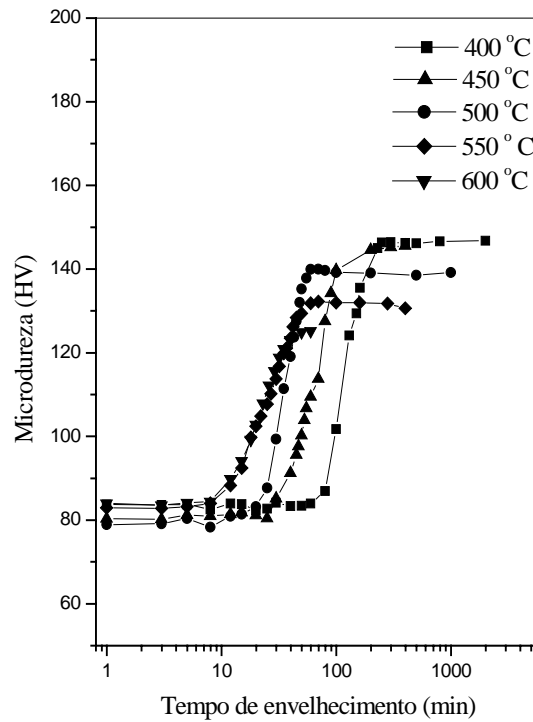


(b)

Figura 10 Curvas de variação da microdureza em função do tempo, obtidas através dos pontos experimentais para liga Cu-7%Al-4%Ag envelhecida nas temperaturas consideradas.

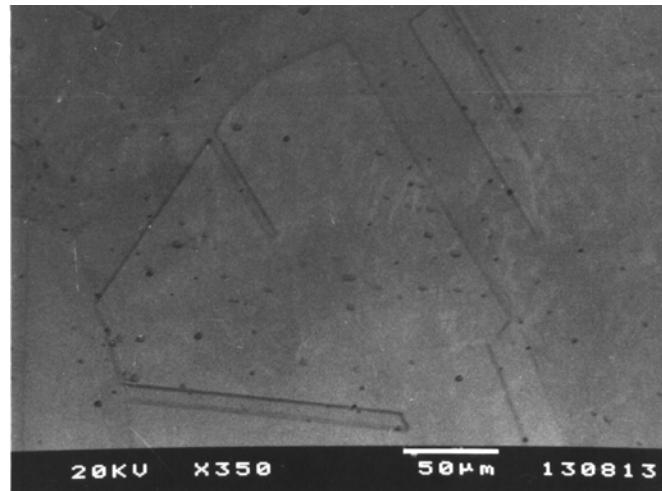


(a)

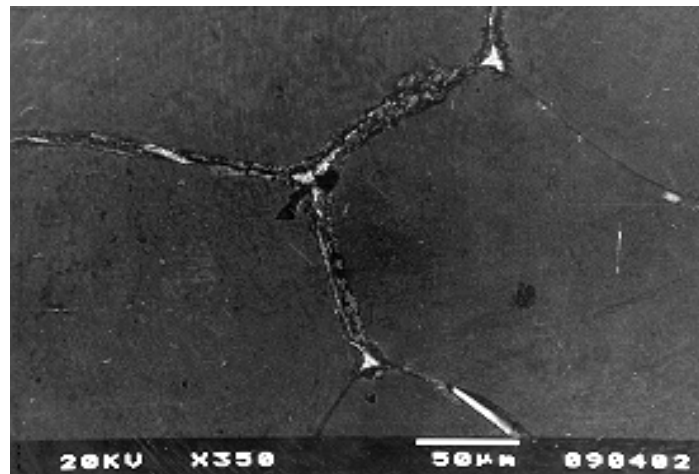


(b)

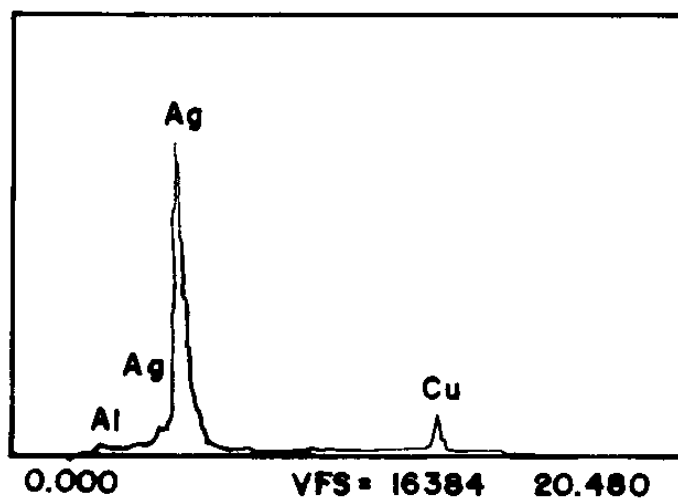
Figura 11 Curvas de variação da microdureza em função do tempo, obtidas através dos pontos experimentais para liga Cu-7%Al-4%Ag envelhecida nas temperaturas consideradas.



(a)



(b)



(c)

Figura 12 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas a partir da liga Cu-7%Al- 4%Ag envelhecida a 400 °C durante (a) 5 min, (b) 100 min e (c) Espectro de EDX obtido a partir dos contornos de grão da fig. 12-b.

12.4. Estudo cinético

Os gráficos de variação da microdureza da liga Cu-7%Al-4%Ag com o tempo de envelhecimento forneceram curvas sigmoidais. A equação de Johnson-Mehl-Avrami, escrita na forma[28]:

$$y = b - (b - a)\exp\left[(-kt)^n\right] \quad (16)$$

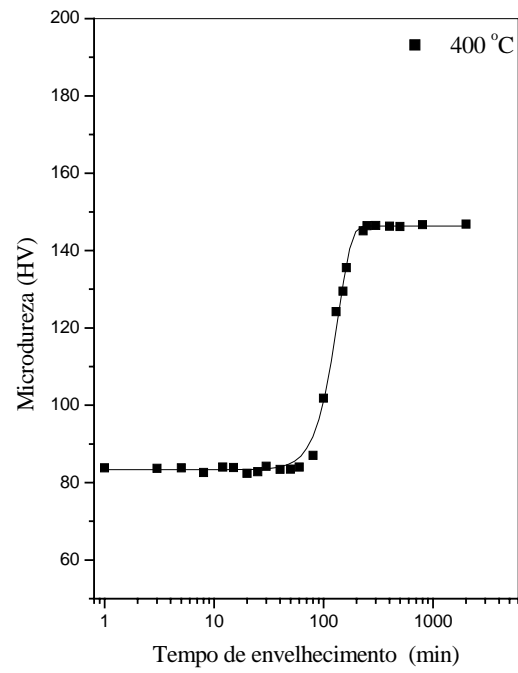
onde y é a fração de volume transformada no tempo t , k e n são parâmetros cinéticos, b é o valor da dureza quando a reação de precipitação já foi completada e a é o valor inicial da dureza a uma dada temperatura, foi ajustada aos pontos experimentais através de um método não-linear de mínimos quadrados[58]. Os valores dos parâmetros n e k obtidos a partir desse ajuste, embora aproximados, podem dar indicações sobre a cinética da reação de precipitação de Ag no intervalo de temperatura entre 400 e 600 °C. As figuras 13 a 15 mostram as curvas ajustadas para a liga Cu-7%Al-4%Ag, para cada temperatura considerada.

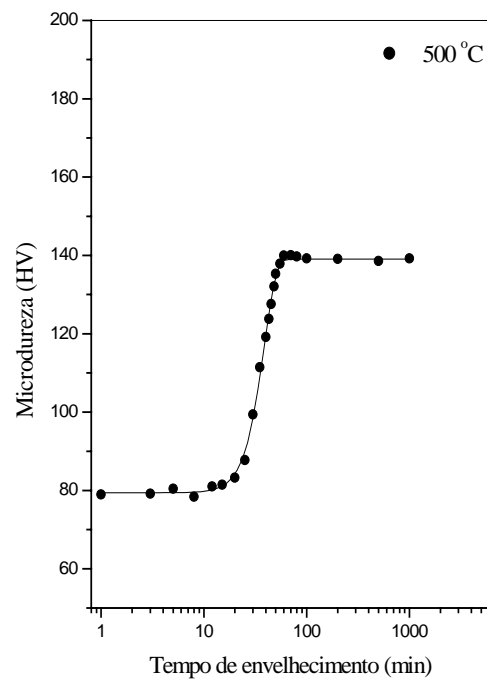
A tabela 3 mostra os valores obtidos para os parâmetros cinéticos n e k . Para a liga Cu-7%Al-4%Ag os valores de n indicaram uma taxa de nucleação crescente ($n = 3,6$, $n = 2,7$ e $n = 3,7$) a 400, 450 e 500°C, respectivamente, e taxa de nucleação decrescente ($n = 2,0$ e $n = 2,4$) a 550°C e 600°C, correspondentes a um crescimento de precipitados controlado por difusão[42].

Os resultados obtidos indicam que a taxa de nucleação aumenta até em torno de 500 °C e depois diminui até 600 °C. Isso confirma a discussão proposta para a figura 5, que mostra um pico de dureza em torno de 450 °C atribuído à formação da fase rica em Ag. Sendo assim, o processo de formação dessa fase atinge um máximo em torno da temperatura de 450 °C e o mecanismo dessa reação é controlado pela difusão de Ag para os contornos de grãos da matriz.

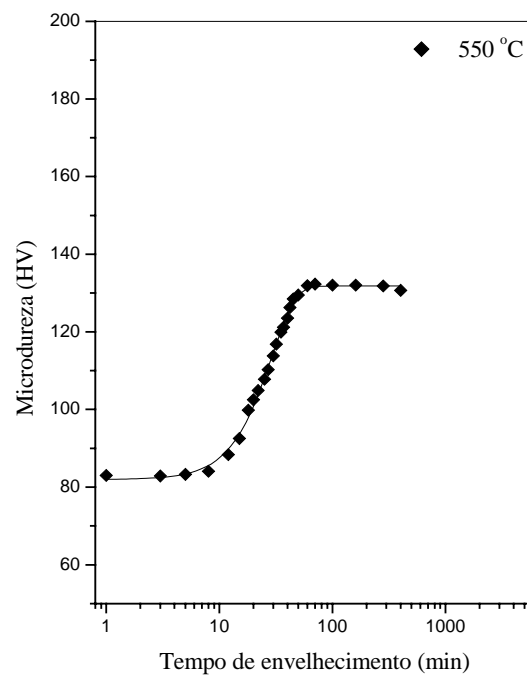
Tabela 3 - Valores dos parâmetros cinéticos n e k obtidos a partir do ajuste da equação (16) para a liga Cu-7%Al-4%Ag.

T / °C	400	450	500	550	600
n	3,6	2,7	3,7	2,0	2,4
k	0,00734	0,01366	0,02580	0,03449	0,04120



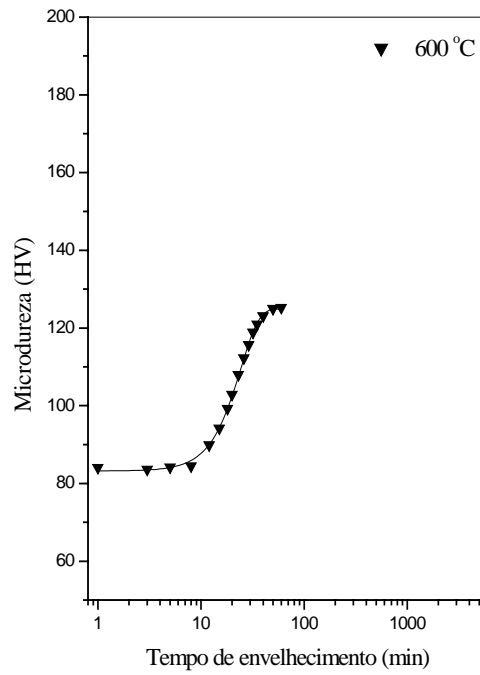


(a)

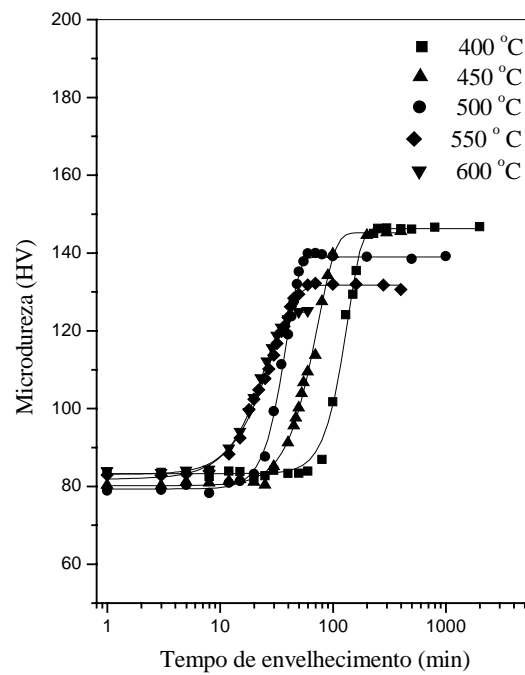


(b)

Figura 14 - Ajuste da equação de JMA aos pontos experimentais obtidos para liga Cu-7%Al-4%Ag envelhecida nas temperaturas consideradas.



(a)



(b)

Figura 15 - Ajuste da equação de JMA aos pontos experimentais obtidos para liga Cu-7%Al-4%Ag envelhecida nas temperaturas consideradas.

12.4.1. Cálculo da energia de ativação para o processo de formação da fase rica em prata

A constante k , na equação de Johnson-Mehl-Avrami pode ser descrita pela equação de Arrhenius :

$$k = k_o e^{-E_A/RT} \quad (11)$$

onde k_o é um fator pré-exponencial, E_A é a energia de ativação para o processo e R é a constante dos gases. A figura 16 mostra o gráfico de $\ln k$ em função do inverso da temperatura absoluta, para os valores de k apresentados na tabela 3. Nesse gráfico é possível observar a presença de um único processo cinético, no intervalo de temperatura considerado. O valor da energia de ativação obtido a partir da inclinação da reta nesta figura foi $E_A = 49,9 \text{ kJmol}^{-1}$ para a liga Cu-7%Al-4%Ag.

Adorno et al. [29] determinaram a energia de ativação para a formação dos precipitados de prata na liga Cu-8%Al-2%Ag e encontrou $E_A = 49,1 \text{ kJmol}^{-1}$. O valor obtido para a liga Cu-7%Al-4%Ag, confirma que a reação dominante no intervalo de temperatura de 400 a 600 °C é a reação de precipitação da prata.

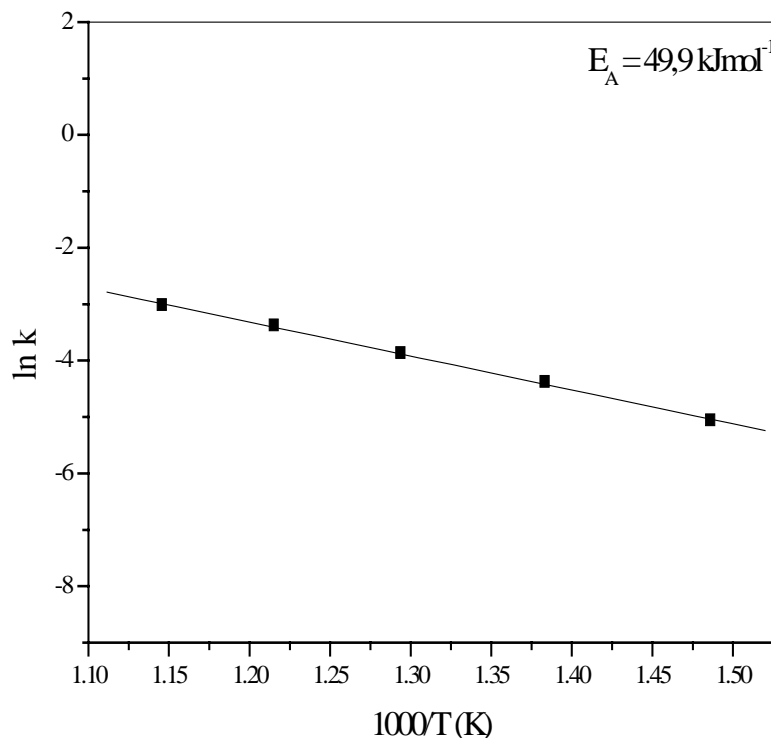


Figura 16 - Gráfico de $\ln k$ em função de $1000/T$ para a liga Cu-7%Al-4%Ag.

12.4.2. Cálculo da energia de ativação para o processo de crescimento da fase rica em prata

Diversos modelos foram propostos para descrever a cinética das reações isotérmicas de nucleação e crescimento em sistemas sólidos, e dentre eles podemos citar o modelo de Johnson-Mehl-Avrami[59], o de Austin-Rickett[60], o da lei do tempo para o crescimento normal de grãos[61,62] e a função cinética para reações homogêneas[63,64]. Todas as funções cinéticas consideradas nesses modelos são geralmente compostas de dois fatores, o fator velocidade-tempo e o fator de interação mútua (impingement factor), relacionado com a parte não-transformada[65,66]. Nas reações que seguem o modelo de Johnson-Mehl-Avrami, a velocidade da transformação é baixa no início, aumenta até um máximo e depois decresce até zero, devido aos efeitos da interferência mútua e competição por átomos do soluto. O desenvolvimento dessas reações é descrito por uma curva sigmoidal. Uma função sigmoidal $y = f(t)$ é crescente em todo o intervalo de variação de t , exceção nos dois patamares onde é constante, e seu gráfico não possui pontos extremos, mas possui um ponto de inflexão. Devido à forma da função sigmoidal, sua derivada de primeira ordem é crescente até o ponto de inflexão, ou seja, dy/dt aumenta neste intervalo. A partir do ponto de inflexão a derivada é decrescente, se aproximando assintoticamente de zero. Sendo assim, a derivada primeira da curva sigmoidal obtida a partir do ajuste da equação de Johnson-Mehl-Avrami deve fornecer informações sobre a variação da velocidade da reação com o tempo de envelhecimento. Levando-se em consideração o fator de interferência mútua e a competição por átomos do soluto, essa curva deverá apresentar um ponto de máximo, que deve estar associado ao tempo necessário para que o precipitado atinja seu tamanho máximo. Este período para atingir o tamanho máximo deve corresponder ao intervalo de tempo em que os núcleos têm possibilidade de crescer com uma interferência mínima dos núcleos vizinhos. Ao final deste período, a interferência mútua e a competição por átomos de soluto deve passar a predominar, perturbando o processo de crescimento e diminuindo a velocidade da reação.

A figura 17 mostra as curvas obtidas a partir do ajuste da equação de Johnson-Mehl-Avrami aos pontos experimentais da figura 15-b e a figura 18 mostra as curvas obtidas a partir das derivadas das curvas da figura 17. Essas curvas da figura 18 podem então ser associadas à variação da velocidade de crescimento dos precipitados de Ag com o tempo de envelhecimento.

Dessa forma, o tempo necessário para o precipitado atingir o seu tamanho máximo (τ_g), na figura 18, pode ser relacionado com o processo de crescimento dos precipitados ricos em Ag. Este período começa a dominar no final do período de incubação, o

que é evidenciado pelo aumento da dureza. Portanto, as mudanças no tempo de crescimento com a temperatura de envelhecimento podem dar informações sobre este processo. Na figura 18 os gráficos atingem um máximo com o aumento do tempo de envelhecimento e em seguida diminuem até um valor próximo do inicial. A variação desses gráficos deve estar relacionada com a variação da velocidade de crescimento dos precipitados ricos em Ag. A figura 19 mostra a curva de variação do tempo necessário para que os precipitados atinjam seu tamanho máximo (τ_g) com a temperatura de envelhecimento. Neste gráfico é possível observar que este tempo diminui exponencialmente com o aumento da temperatura de envelhecimento. Este resultado indica que o efeito de envelhecimento é desenvolvido por um mecanismo termicamente ativado e a energia de ativação para o crescimento pode ser obtida a partir da equação de Arrhenius, considerando que o inverso do tempo de crescimento τ_g^{-1} é proporcional à taxa de crescimento:

$$\tau_g^{-1} = \tau_0^{-1} e^{-E_g/RT} \quad (17)$$

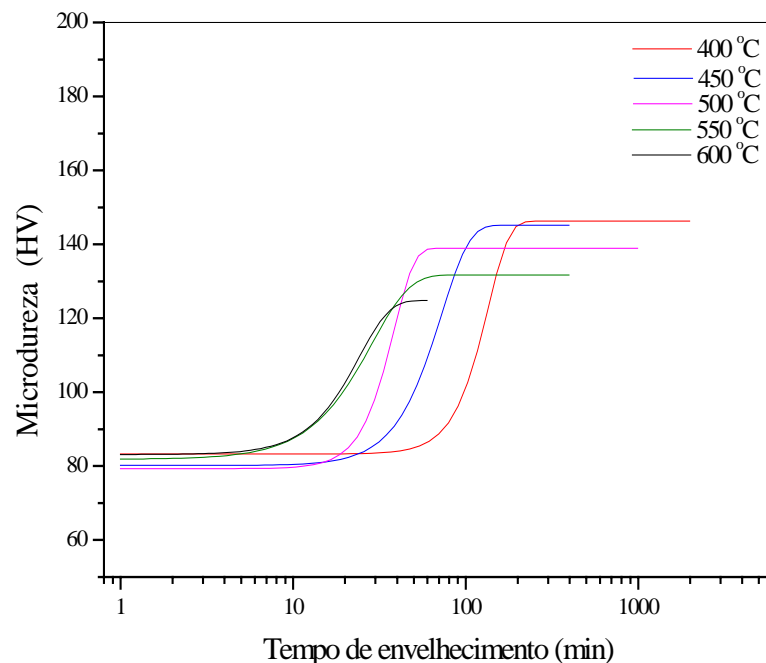


Figura 17- Curvas obtidas a partir do ajuste da equação de Johnson-Mehl-Avrami aos pontos experimentais da figura 15-b.

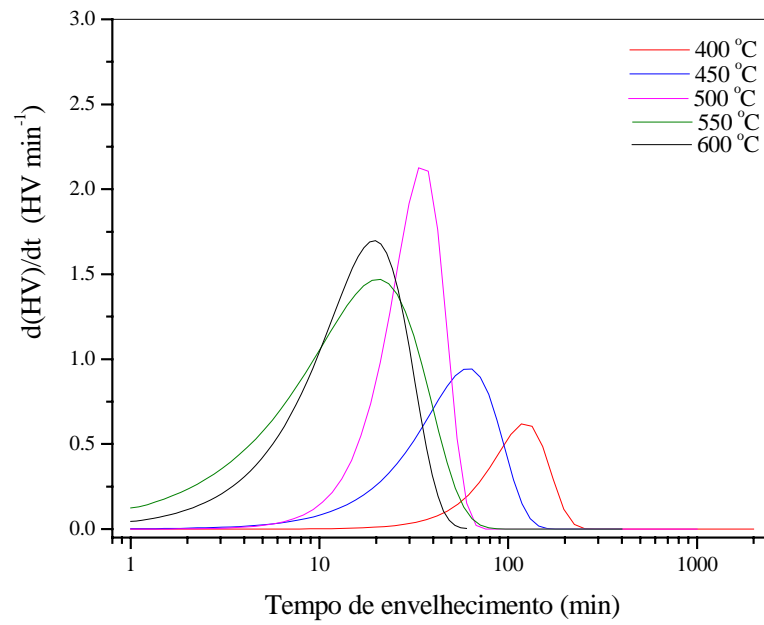


Figura 18 - Gráfico da variação isotérmica da velocidade da reação com o tempo de envelhecimento.

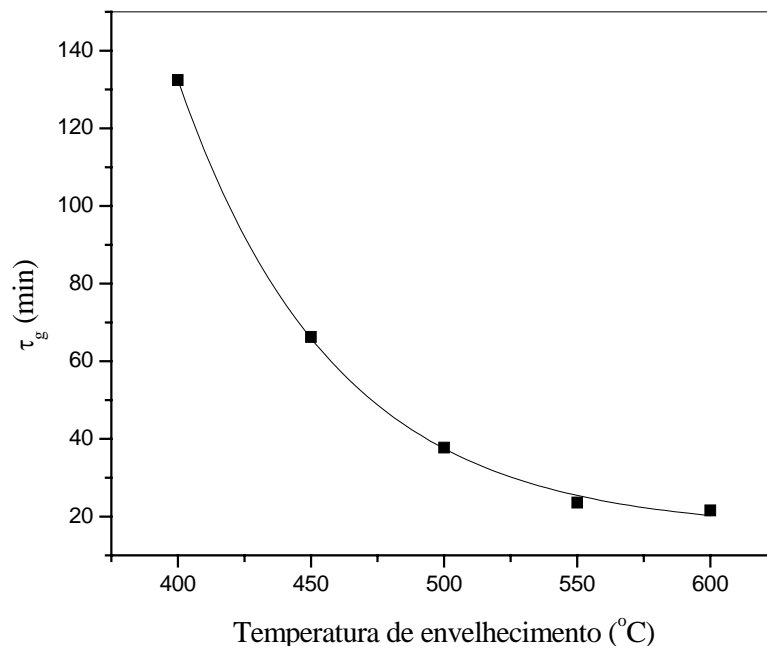


Figura 19 - Gráfico da variação do tempo de crescimento com a temperatura de envelhecimento.

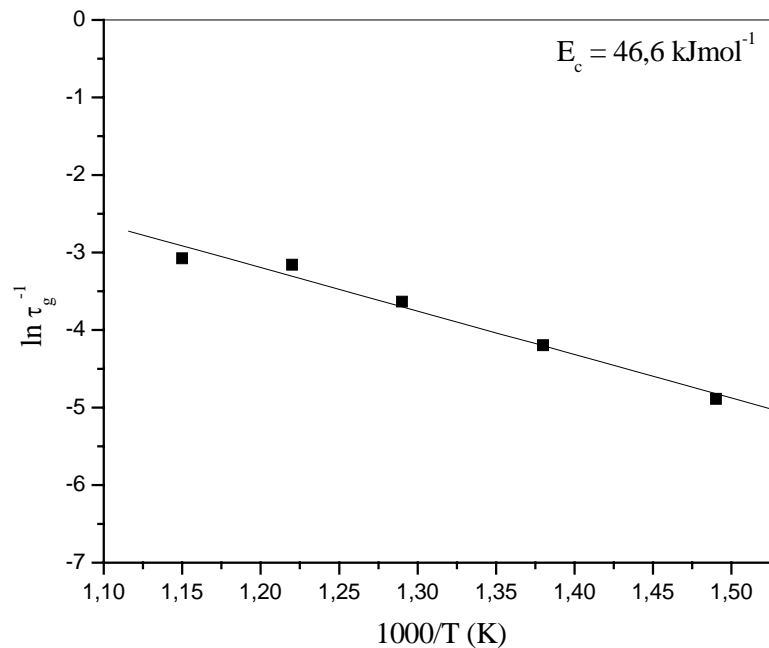


Figura 20 - Gráfico de $\ln \tau_g^{-1}$ vs. $1000/T$.

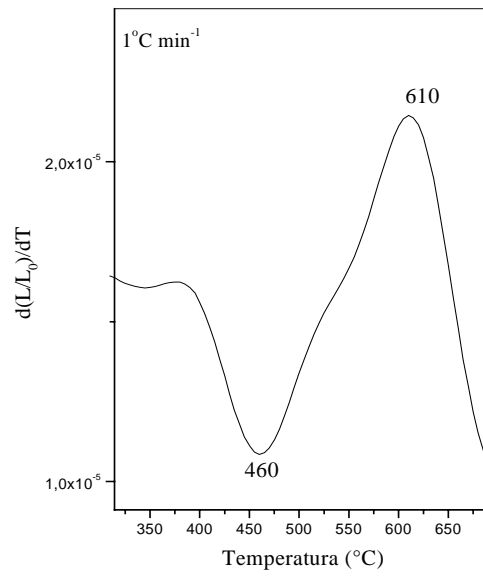
A figura 20 mostra uma relação linear entre $\ln \tau_g^{-1}$ e $1/T$. A partir deste gráfico e da equação (17), pode-se obter a energia de ativação para o processo de crescimento dos precipitados ricos em Ag. O valor obtido para a liga Cu-7%Al-4%Ag foi $E_g = 46,6 \text{ kJmol}^{-1}$. Este valor está bastante próximo daquele obtido a partir dos valores de k (figura 16), calculados utilizando-se a equação de Johnson-Mehl-Avrami ($49,9 \text{ kJmol}^{-1}$). Isto indica que o método proposto, de se considerar o inverso do tempo necessário para que o precipitado atinja o seu tamanho máximo como proporcional à taxa de crescimento, fornece um resultado satisfatório para o valor da energia de ativação do processo cinético.

Durante a formação dos precipitados ricos em Ag na matriz Cu-Al, dois processos devem ser considerados. Primeiro, o transporte por difusão de longo alcance sobre distâncias de muitos espaçamentos atômicos e depois o transporte atômico da Ag através da interface da nova fase. Além disso, a formação do núcleo crítico e seu posterior crescimento, produzem um decréscimo na quantidade de Ag solubilizada na matriz, o que causa um aumento no potencial químico da prata dissolvida. Portanto, a probabilidade de encontrar átomos de Ag em torno de um átomo de Al é diminuída depois do estágio de formação do núcleo crítico, diminuindo assim a contribuição da interação Ag-Al à taxa de difusão e conseqüentemente tornando o estágio de crescimento do núcleo crítico mais rápido. Isto indica que o estágio de difusão de longo alcance de Ag é a etapa determinante da velocidade de crescimento do núcleo crítico, no intervalo de temperaturas considerado. Este

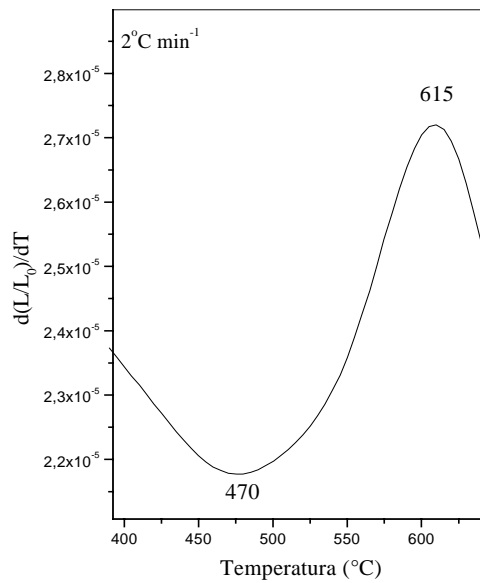
aumento na velocidade de crescimento dos precipitados deve perdurar enquanto os efeitos da interferência mútua e da concentração de soluto permitirem e, a partir de um determinado instante (que deve corresponder a τ_g), essa velocidade atinge um máximo e passa a decrescer, com o aumento do tempo de envelhecimento. Este modelo parece confirmar os resultados indicados nas curvas da figura 18.

12.4.3. Cálculo das energias de ativação para os processos de precipitação e de solubilização de Ag na liga Cu-7%Al-4%Ag

As figuras 21 a 24 mostram a derivada primeira das curvas de dilatometria, obtidas com diferentes razões de aquecimento, para a liga Cu-7%Al-4%Ag submetida à têmpera a partir de 850 °C. No gráfico da figura 21-a é possível observar a presença de dois picos, um em torno de 460 °C associado à contração e outro em torno de 610 °C relacionado à dilatação da amostra. Quando essa curva é comparada com o gráfico da curva isocrônica, figura 6, pode-se observar que o pico de contração está em torno da temperatura onde ocorre o máximo da precipitação de Ag nessa liga. Portanto, esse evento térmico deve estar associado à reação de precipitação de Ag. Para o pico de dilatação, quando comparado com a curva isocrônica da figura 6, é possível observar que a temperatura em que esse evento ocorre está em torno do máximo da solubilização da prata na liga, ou seja, quando a dureza da amostra atinge valores muito próximos aos iniciais. Isso parece indicar que esse evento térmico deve estar relacionado com a solubilização total da prata na liga. Esses picos são deslocados para temperaturas mais elevadas com o aumento da razão de aquecimento, como pode ser observado nas figuras 21-b, 22 a 24.

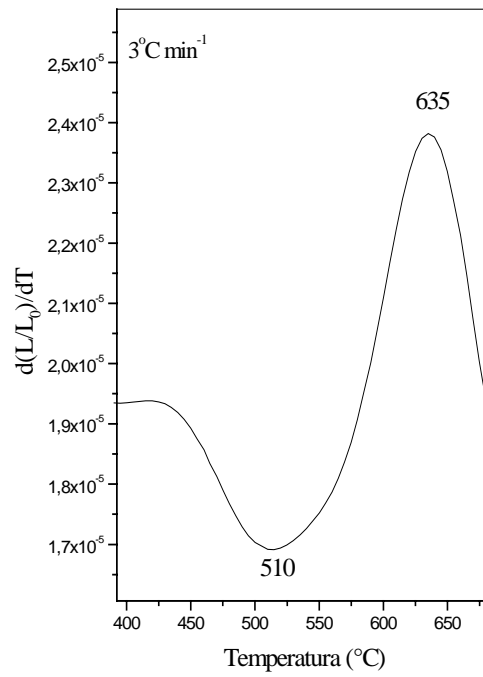


(a)

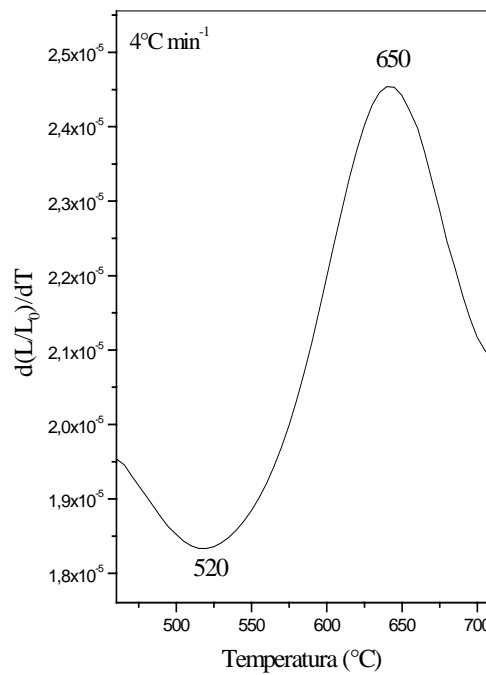


(b)

Figura 21 – Derivada primeira das curvas de dilatometria obtidas para a liga Cu-7%Al-4%Ag, com razão de aquecimento de: a) $1^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ e b) $2^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.

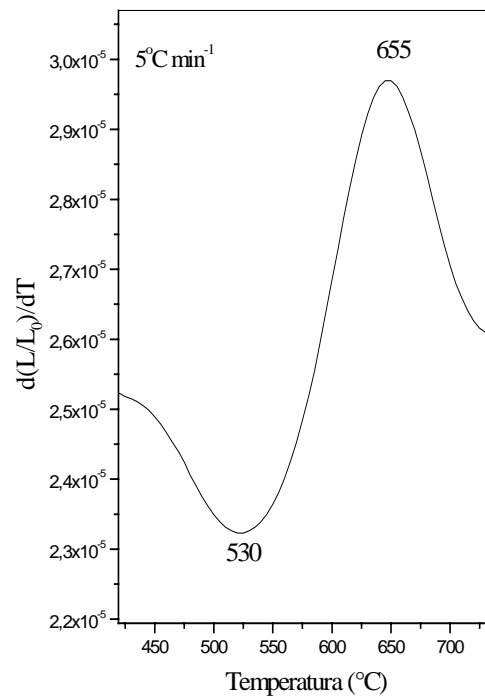


(a)

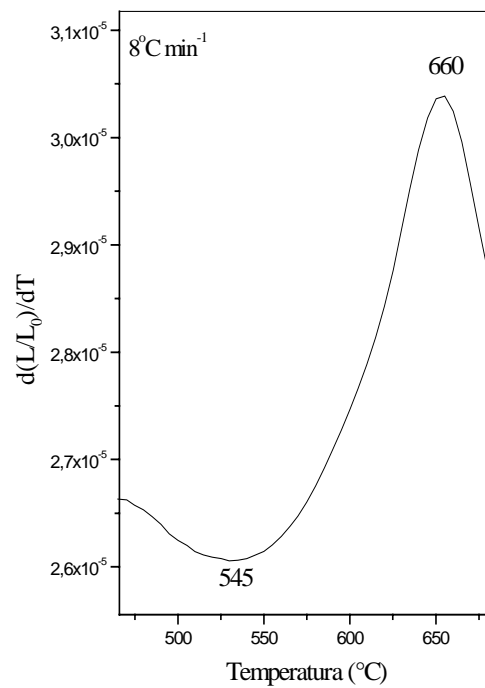


(b)

Figura 22 - Derivada primeira das curvas de dilatometria obtidas para a liga Cu-7%Al-4%Ag, com razão de aquecimento de: a) $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e b) $4^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

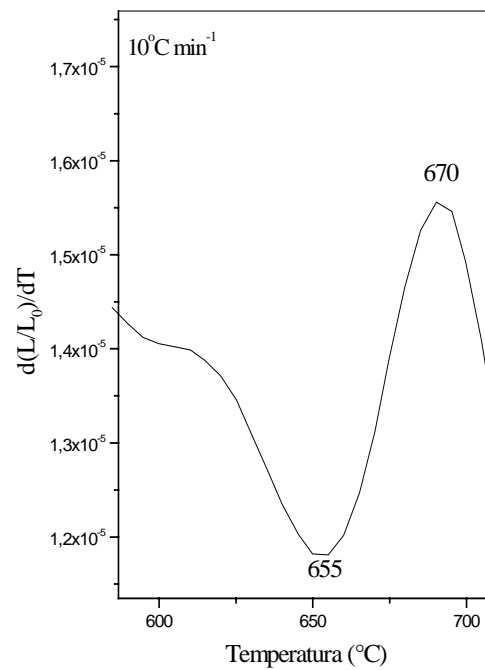


(a)

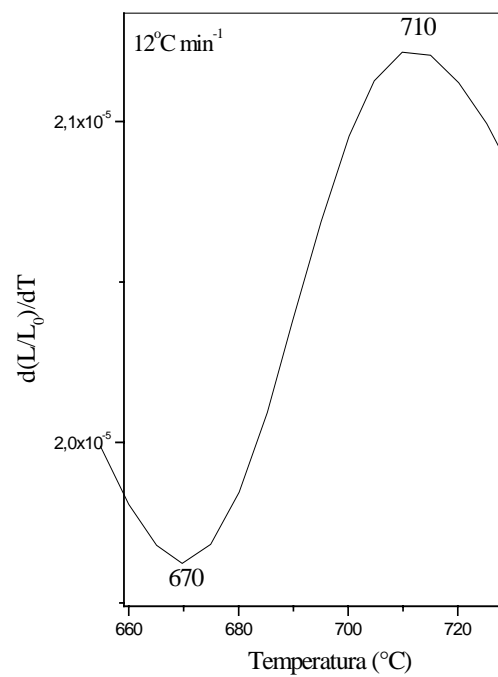


(b)

Figura 23 - Derivada primeira das curvas de dilatometria obtidas para a liga Cu-7%Al-4%Ag, com razão de aquecimento de: a) $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e b) $8^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



(a)



(b)

Figura 24 - Derivada primeira das curvas de dilatometria obtidas para a liga Cu-7%Al-4%Ag, com razão de aquecimento de: a) $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ e b) $12^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.

No caso das ligas $\alpha(\text{Cu-Al})$ com adições de prata, onde a única transição está relacionada à precipitação de Ag, pode-se então esperar um comportamento associado à contração da amostra durante a precipitação e uma dilatação durante a solubilização da prata, na temperatura característica dessas transições. Quando uma certa quantidade de prata é solubilizada na matriz $\alpha(\text{Cu-Al})$ deve ocorrer a substituição dos átomos de Cu da rede cristalina por átomos de Ag, aumentando o volume da cela unitária e, conseqüentemente, com a precipitação dessa Ag o volume deverá diminuir. Também deve-se esperar que a solubilização durante o aquecimento contínuo da liga, tal como ocorre em um ensaio dilatométrico, seja mais efetiva que a solubilização durante a têmpera, onde, dependendo da velocidade do tratamento, pode ocorrer a solubilização parcial da prata.

Esses picos obtidos por dilatometria e as temperaturas correspondentes, podem então ser utilizados para determinar as energias de ativação para os processos de precipitação e dissolução de Ag na liga Cu-7%Al-4%Ag, por métodos não-isotérmicos. A variação da posição dos picos de contração e dilatação com a razão de aquecimento permite que se utilize os métodos de Kissinger[47] e Ozawa[48] para a determinação das energias de ativação.

A tabela 4 mostra os valores dos parâmetros utilizados na aplicação do método de Kissinger, segundo a equação:

$$\ln[\phi/T_p^2]=C_1-E/RT_p \quad (13)$$

e do método de Ozawa, conforme a equação:

$$\ln[\phi]=C_2-E/RT_p \quad (14)$$

onde ϕ é a razão de aquecimento, T_p a temperatura de pico, E a energia de ativação, R a constantes dos gases e C_1 e C_2 são constantes de integração.

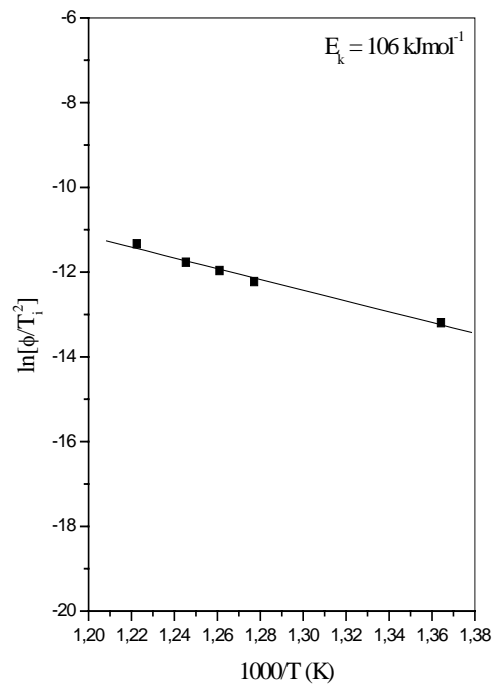
Tabela 4 - Valores dos picos de contração e de dilatação obtidos por dilatometria.

Razão de aquecimento ($^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$)	Pico de Contração T_1 ($^{\circ}\text{C}$)	Pico de Dilatação T_2 ($^{\circ}\text{C}$)
1	460	610
2	470	615
3	510	635
4	520	650
5	530	655
8	545	660
10	655	670
12	670	710

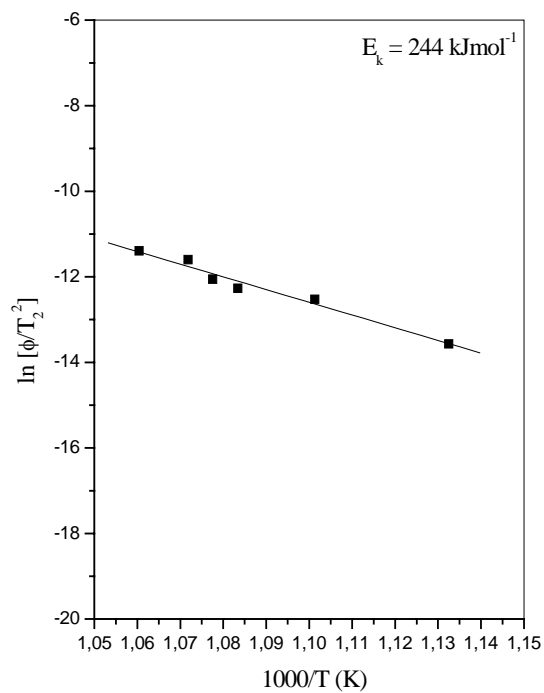
A energia de ativação de uma transformação E_A pode ser obtida por medidas da temperatura T_p , no ponto de máximo da velocidade da reação, enquanto a razão de aquecimento ϕ permanece constante. Em um ensaio de dilatometria, o máximo da velocidade de reação coincide com o pico da derivada primeira da curva experimental obtida inicialmente. Medindo-se a temperatura de pico em várias razões de aquecimento e determinando o coeficiente angular do gráfico de $\ln[\phi/T_p^2]$ (método de Kissinger), ou $\ln\phi$ (método de Ozawa) em função de $1/T_p$ é possível calcular a energia de ativação para o processo envolvido com o evento térmico[50].

Os gráficos de $\ln[\phi/T_p^2]$ em função de $1000/T_p$ (método de Kissinger) e de $\ln\phi$ em função de $1000/T_p$ (método de Ozawa), estão mostrados nas figuras 25 e 26.

Os valores para as energias de ativação, obtidos a partir dos coeficientes angulares dos gráficos das figuras 25 e 26, foram: $E_{K1} = 106 \text{ kJmol}^{-1}$ e $E_{O1} = 118 \text{ kJmol}^{-1}$ para a precipitação de Ag, usando os métodos de Kissinger e de Ozawa respectivamente e $E_{K2} = 244 \text{ kJmol}^{-1}$ e $E_{O2} = 262 \text{ kJmol}^{-1}$ para a solubilização de Ag, usando os métodos de Kissinger e de Ozawa, respectivamente.

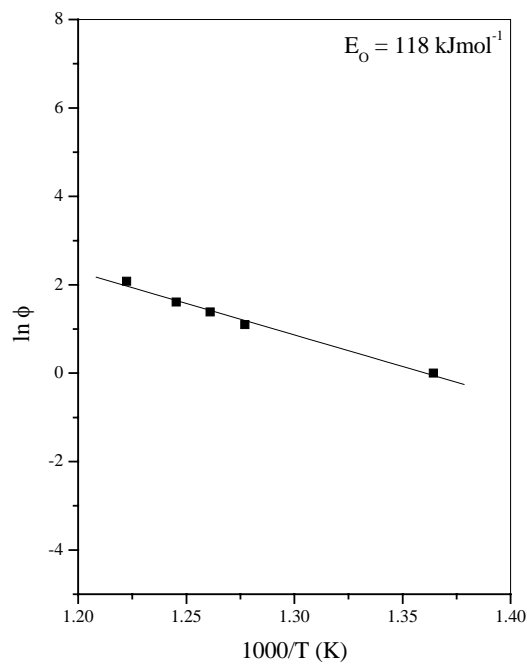


(a)

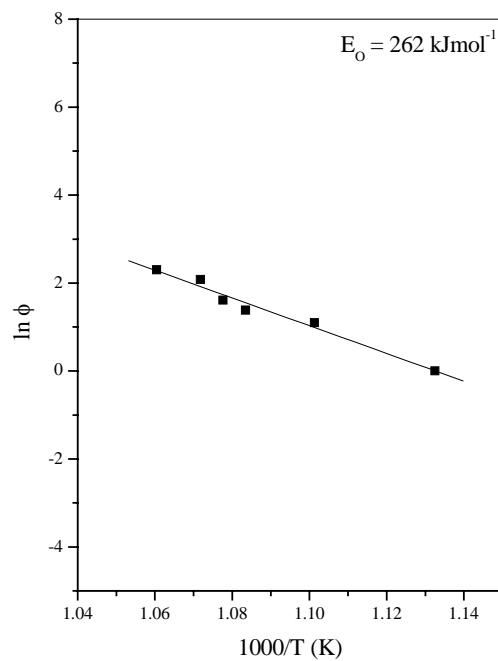


(b)

Figura 25 - Gráficos de $\ln[\phi/T_p^2]$ em função de $1000/T_p$ (método de Kissinger) para os processos de (a) precipitação de Ag e (b) solubilização de Ag.



(a)



(b)

Figura 26 - Gráficos de $\ln \phi$ em função de $1000/T_p$ (método de Ozawa) para os processos de: (a) precipitação de Ag e (b) solubilização de Ag.

Uma das razões para a importância da determinação da energia de ativação de uma reação está no fato de que a energia de ativação para a reação global está geralmente relacionada com uma energia de ativação para o processo físico que determina a velocidade da reação. Por exemplo, se a etapa determinante da velocidade da reação for a difusão de um elemento através do material, a energia de ativação para o processo global será, na maioria dos casos, determinada pela energia de ativação para difusão desse elemento. Portanto, a energia de ativação para o processo global irá fornecer informações sobre o processo físico que limita a velocidade[67].

Em vista disso, pode-se considerar que os valores da energia de ativação, obtidos pelos métodos não-isotérmicos de Kissinger e Ozawa, estão associados ao processo físico de difusão de Ag na matriz Cu-Al, uma vez que a análise isotérmica, efetuada utilizando-se a equação de Johnson-Mehl-Avrami, indicou que o processo cinético é controlado por difusão, página 34.

Os valores da energia de ativação, obtidos pelos métodos de Kissinger e Ozawa e associados ao primeiro pico da derivada primeira das curvas de dilatométrica das figuras 21 a 24 (pico de contração), foram, respectivamente, $E_{K1} = 106 \text{ kJmol}^{-1}$ e $E_{O1} = 118 \text{ kJmol}^{-1}$. Esses valores devem estar associados à difusão de Ag nos contornos de grão (precipitação de Ag), e concordam razoavelmente bem com o valor encontrado na literatura para a energia de ativação para difusão de Ag no contorno de grão do cobre, $E_{Ag1} = 119 \text{ kJmol}^{-1}$ [68].

Os valores da energia de ativação obtidos pelos mesmos métodos não-isotérmicos e associados ao segundo pico da derivada primeira das curvas de dilatométrica das figuras 21 a 24 (pico de dilatação), foram, respectivamente, $E_{K2} = 244 \text{ kJmol}^{-1}$ e $E_{O2} = 262 \text{ kJmol}^{-1}$. Esses valores devem estar associados à difusão de Ag para o volume do material (solubilização de Ag), e são superiores àquele encontrado na literatura para a difusão da prata no cobre, $E_{Ag2} = 194,7 \text{ kJmol}^{-1}$ [69]. Isso, provavelmente, deve estar associado à presença do Al solubilizado no cobre. O par Ag-Al possui uma grande afinidade eletroquímica, e portanto esses elementos devem se atrair mutuamente com uma intensidade maior que o par Ag-Cu; esse efeito deve ser responsável pela diminuição na velocidade de difusão da prata no volume da liga, aumentando assim a energia necessária para a solubilização total de Ag na matriz Cu-Al.

13. Conclusões

- A adição de 4%Ag à liga Cu-7%Al permite que se obtenha endurecimento por envelhecimento.
- O aumento na dureza desta liga está relacionado à formação dos precipitados ricos em Ag.
- Os precipitados ricos em Ag localizam-se preferencialmente nos contornos de grão da fase α rica em cobre.
- A formação desses precipitados corresponde a um processo controlado por difusão da prata, no intervalo de 400 a 600°C.
- A taxa de nucleação crescente até em torno de 500°C e depois decrescente até 600°C confirma o observado no estudo isocrônico.
- O valor da energia de ativação para crescimento dos precipitados ricos em Ag, calculados a partir de um método que considera o inverso do tempo necessário para o precipitado atingir seu tamanho máximo como proporcional à taxa de crescimento, difere de 7% daquele obtido pela equação de JMA, indicando que esse método pode ser utilizado para o cálculo da energia de ativação para o processo cinético.
- Os valores da energia de ativação associados ao processo de precipitação da Ag, obtidos por método não-isotérmico, diferem em média 6% daqueles encontrados na literatura para a difusão de Ag nos contornos de grão do cobre.
- O valor da energia de ativação associado ao processo de solubilização da prata foi em média 30% maior do que aquele encontrado na literatura para a difusão da prata pelo volume da matriz cobre, o que deve estar associado à presença do alumínio, cuja interação com a prata deve perturbar o processo difusivo.

14. Referências

- 1 MARKANDEYA, R.; NAGARJUNA, S.; SARMA, D. S. Precipitation hardening of Cu-Ti-Cr alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 371, p. 291-305, 2004.
- 2 GULYAEV, A. **Physical metallurgy**. Moscou: Mir Publishers, 1990. v. 2, p. 271.
- 3 VARSCHAVSKY, A.; DONOSO, E. Energetic and kinetic evaluations conducted in a quasi-binary Cu-1Al96Co2Si alloy through DSC. **Materials Letters**, v. 57, p. 1266, 2003.
- 4 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.
- 5 ARRUDA, G. J.; ADORNO, A. T.; BENEDETTI, A. V.; FERNÁNDEZ, J.; GUILMANY, J. M. Influence of silver additions in the structure and phase transformation of the Cu-13wt.% Al alloy. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 6299-6304, 1997.
- 6 ADORNO, A. T.; BEATRICE, C. R. S.; BENEDETTI, A. V.; CABOT, P. L. Silver dissolution on copper-based alloys. **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 411-414, 1993.
- 7 ADORNO, A. T.; CILENSE, M.; GÁRLIPP, W. Phase relationships in the copper-silver-aluminium ternary system, near the copper-rich corner. **Journal of Materials Science Letters**, v. 8, p. 1294-1297, 1989.
- 8 MASSALSKI, T. B.; PEREPEZKO, J. H. Constitution and phase relationships in the copper-silver-aluminium ternary system. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 64, n. 3, p. 176-181, 1973.
- 9 MURRAY, J. L. The aluminium-copper system. **International Metallurgical Review**, v. 30, p. 211-233, 1985.
- 10 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.
- 11 LEFEVER, I.; DELAEY, L. Long period superlattice phases obtained in tempered copper-aluminum martensite. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 20, p. 797, 1972.
- 12 GAUDIG, W.; WARLIMONT, H. Direct observation of short-range ordered state and of a stable superlattice phase in alpha-copper-aluminium alloys. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 26, p. 709, 1978.
- 13 POPPLEWELL, J. M.; CRANE, J. Order-strengthening in Cu-Al alloys. **Metallurgica and Materials Transactions**, v. 2, p. 3411, 1971.
- 14 TRIEB, L.; VIETH, G. Kinetic study of short-range order in alpha-Cu-Al alloys. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 26, p. 185, 1978.

- 15 VARSCHAVSKI, A. Kinetics of short-range ordering in α -Cu-Al alloys. **Termochimica Acta**, v. 203, p. 391-417, 1992.
- 16 ADORNO, A. T. **Diagrama de equilíbrio da liga Cu-Al-Ag**. 1987. 135 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) – Escola de Engenharia, Universidade São Paulo, São Carlos, 1987.
- 17 VARSCHAVSKI, A.; DONOSO, E. Modeling the kinetics of solute segregation to partial dislocations for isothermal microcalorimetric evolutions. **Journal of Thermal Analysis**, v. 50, p. 533-545, 1997.
- 18 VARSCHAVSKI, A.; DONOSO, E. Short-range-ordering kinetics of Cu-5at.%Zn influenced by Solute - Vacancy complexes and cold rolling. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 65, p. 185-195, 2001.
- 19 VARSCHAVSKI, A.; DONOSO, E. A Calorimetric investigation on the kinetics of solute segregation to partial dislocations in Cu-3.3at%Sn. **Materials Science and Engineering A**, v. 251, p. 208-215, 1998.
- 20 LERNER, J.; WOODS, S. S.; PEND, E.; MCMAHON, C. J. The effect of tin on the susceptibility of a Cu-Al alloy to cracking in mercury. **Materials Science and Engineering A**, v. 345, p. 357-358, 2003.
- 21 VARSCHAVSKI, A.; DONOSO, E. Non-isothermal short-ranger-order kinetics of binary alloys as influenced by solute-vacancy complexes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 73, p. 167-182, 2003.
- 22 VARSCHAVSKY, A.; DIAZ, G.; DONOSO, E. DSC evaluations of short-range-order kinetics in Cu-10at.%Al solid solutions as influenced by bound vacancies. **Materials Science and Engineering A**, v. 369, p. 1-9, 2004.
- 23 DONOSO, E; VARSCHAVSKY, A. Kinetics of short-range-order in α Cu-10at.%Al conducted through differential isothermal calorimetry as influenced by solute-vacancy complexes. **Materials Science and Engineering A**, v. 369, p. 10-15, 2004.
- 24 DIVINSKI, S.; LOHMANN, M.; HERZIG, C. Ag grain boundary diffusion and segregation in Cu: measurements in the types B and C diffusion regimes. **Acta Materialia**, v. 49, p. 249-261, 2001.
- 25 GUPTA, S. P. Kinetics of discontinuous precipitation and dissolution in Cu-Ag alloys. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 37, n. 2, p. 141-159, 1998.
- 26 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.
- 27 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 Compounds**, v. 268, p. 122-129, 1998.

- 28 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**, São Paulo, v. 22, p. 121-123, 1997.
- 29 ADORNO, A. T.; GUERREIRO, M. R.; SILVA, R. A. G. Aging kinetics in the Cu-8 wt.%Al alloy with Ag additions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 354, p. 165-170, 2003.
- 30 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.
- 31 ADORNO, A. T.; BEATRICE, C. R. S.; CILENSE, M.; PETRONI, I. A.; HARA, A. H. Influência de adições de prata na cinética de recristalização da liga Cu-5%Al. **Eclética Química**, São Paulo, 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**, São Paulo, 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 CILENSE, 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 of Materials Science**, v. 20, p. 835-837, 2001.
- 36 MÁLEK, J. The kinetic analysis of non-isothermal data. **Termochimica Acta**, v. 200, p. 257-269, 1992.
- 37 MORALES, E. V.; ALVAREZ, N. J. G.; LEIVA, J. V.; CASTELLANOS, L. M.; VILLAR, C. E.; HERNANDEZ, R. J. Kinetic theory of the overlapping phase transformations: case of the dilatometric method. **Acta Materialia**, v. 52, p. 1083-1088, 2004.
- 38 MYHR, O. R.; GRONG, O. Modelling of non-isothermal transformations in alloys containing a particle distribution. **Acta Materialia**, v. 48, p. 1605-1615, 2000.
- 39 BARAM, J.; ERUKHIMOVITCH, V. Application of thermal analysis methods to nucleation and growth transformation kinetics, Part II. **Termochimica Acta**, v. 323, p. 43-51, 1998.
- 40 SHEWMON, P. G. **Transformations in metals**. New York: McGraw-Hill, 1969. p. 37-38.
- 41 SMALLMAN, R. E. **Modern physical metallurgy**. London: Butterworths, 1968. p. 405-409.

- 42 BURKE, J. **The kinetics of phase transformations in metals**. Oxford: Pergamon Press, 1965. p. 45-53.
- 43 TAKAHASHI, M.; BHADSHIA, H. K. D. H. The interpretation of dilatometric data for transformations in steels. **Journal of Materials Science Letters**, v. 8, p. 477-478, 1989.
- 44 KOP, T. A.; SIETSMA, J.; VAN, D. Z. S. Dilatometric analysis of phase transformations in hipo-eutectoid steel. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 519-526, 2001.
- 45 GARCIA, A. C.; CABALERO, F. G.; CAPDEVILA, C.; BHADSHIA, H. K. D. H. Modelling of kinetics and dilatometric behavior of non-isothermal pearlite-to-austenite transformation in an eutectoid steel. **Scripta Materialia**, v. 39, p. 791-796, 1998.
- 46 CHOI, S. Model for estimation of transformation kinetics from the dilatation data during a cooling of hypoeutectoid steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 363, p. 72-80, 2003.
- 47 KISSINGER, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Analytical Chemistry**, v. 29, p. 1702-1706, 1957.
- 48 OZAWA, T. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 2, p. 301, 1970 apud BARAM, J.; ERUKHIMOVITCH, V. Application of thermal analysis methods to nucleation and growth transformation kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 29, p. 81, 1997.
- 49 HENDERSON, D. W. Thermal analysis of non-isothermal crystallization kinetics in glass forming liquids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 30, p. 301, 1979.
- 50 BARAM, J.; ERUKHIMOVITCH, V. Application of thermal analysis methods to nucleation and growth transformation kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 29, p. 81-84, 1997.
- 51 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G.; NEVES, T. B. Activation energies in the Cu-3wt.%Al-4wt.%Ag alloy obtained by isothermal and non-isothermal methods. **Thermochimica Acta**, 2004. In press.
- 52 TWEEDALE, J. G. **The mechanical properties of metals**. London: George Allen and Unwin, 1964.
- 53 GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaio dos materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2000. p. 64-89.
- 54 MARADUDIN, A. A.; MILLS, D. L. Scattering and absorption of electromagnetic radiation by a semi-infinite medium in the presence of surface roughness. **Physical Review B**, v. 11, p. 1392-1415, 1975.
- 55 GUERREIRO, M. R. **Estudo da interação Al-Ag no sistema ternário Cu-Al-Ag**. 2001. 268 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

- 56 CHINAGLIA, C. R. **Introdução à microscopia eletrônica de varredura e microanálise**. São Carlos: CCDM/UFSCar/Unesp, 1999. p. 25-26. Apostila do curso de laboratório de análise microestrutural do Centro de Caracterização de Materiais.
- 57 KRIEGER, I. M.; DOUGHERTY, T. A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres. **Journal Transaction Society Rheology**, v. 3, p. 137-152, 1959.
- 58 RATKWOSKI, D. **Nonlinear regression modeling**. New York: M. Dekker, 1993.
- 59 JOHNSON, W. A.; MEHL, R. F. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, v. 135, p. 415, 1939.
- 60 AUSTIN, J. B. ; RICKETT, D. L. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, v. 135, p. 396, 1939.
- 61 BECK, P. A.; HOLZWORTH M. L.; HU, H. Instantaneous rates of grain growth. **Physical Review**, v.73, p. 526-527, 1948.
- 62 HU, H.; RATH, B. B. Time exponent in isothermal grain growth. **Metallurgical Transactions**, v. 1, p. 3181, 1970.
- 63 COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. **Nature**, v. 201, p. 68, 1964.
- 64 SATAVA, V.; SKAVARA, F. Mechanism and kinetics of decomposition of solids by a thermogravimetric method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, p. 52, 1969.
- 65 HILLERT, M. The kinetics of the first stage of tempering. **Acta Metallurgica**, v. 7, p. 653-658, 1959.
- 66 LEMENT, B. S.; COHEN, M. Adislocation-attraction model for the first stage of tempering. **Acta Metallurgica**, v. 4, p. 469-476, 1956.
- 67 STARINK, M. J. Analysis of aluminium based alloys by calorimetry: quantitative analysis of reactions and reaction kinetics. **International Materials Reviews**, v. 49, p. 191-226, 2004.
- 68 BERNARDINI, J.; TOKEL, Z. S.; BEKE, D. L. Effect of segregation on the sharp of grain boundary diffusion profiles. Experimental study of the Cu-Ag system. **Philosophical Magazine A – Physics of Condensed Matter Struture Defects and Mechanical Properties**, v. 73, p. 237-247, 1996.
- 69 BURACHYNSKY, V.; CAHOON, J. R. A theory of solute impurity diffusion, which considers Engel- Brewer valences, balancing the ferni energy levels of solvente and solute, and diferences in zero point energy. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 28 A, p. 563, 1997.