

AROLDO GERALDO MAGDALENA

Estudo das Reações no Sistema Cu-Al-Ag-Mn

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Tallarico Vicente Adorno

Araraquara
2014

FICHA CATALOGRÁFICA

M189e	Magdalena, Aroldo Geraldo Estudo das reações no sistema Cu-Al-Ag-Mn / Aroldo Geraldo Magdalena. – Araraquara : [s.n], 2014 159 f. : il. Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Antonio Tallarico Vicente Adorno 1. Físico-química. 2. Transição de fase. 3. Ligas metálicas. 4. Comportamento térmico. 5. Microdureza. I. Título.
-------	--

AROLDO GERALDO MAGDALENA

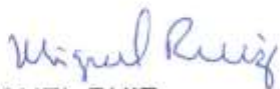
Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 14 de fevereiro de 2014.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. ANTONIO TALLARICO VICENTE ADORNO (Orientador)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara



Prof. Dr. MIGUEL RUIZ
Instituto de Química / UNESP / Araraquara



Prof. Dr. MASSAO IONASHIRO
Instituto de Química / UNESP / Araraquara



Prof. Dr. SEBASTIÃO ELIAS KURI
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia / UFSCar / São Carlos



Prof. Dr. LEONARDO JOSÉ AMARAL SIQUEIRA
Universidade Federal de São Paulo / UNIFESP / Diadema

DADOS CURRICULARES

1. Dados Pessoais

- 1.1 Nascimento: 12/11/1980
- 1.2 Nacionalidade: Brasileira
- 1.3 Naturalidade: Araraquara-SP
- 1.4 Estado Civil: Solteiro
- 1.5 Filiação: Francisco Carlos Magdalena e Judite Guerra Magdalena
- 1.6 Endereço: Rua Itália, 3523 – Vila Yamada CEP: 14802-160
Araraquara-SP

2. Formação Acadêmica

- 2.1 Licenciatura em Química, concluída em dezembro de 2007, Instituto de Química de Araraquara – UNESP.
- 2.2 Mestre em Química, concluída em 19 de Janeiro de 2010, Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

3. Projetos Científicos

- 3.1 Nome: “Estudo da cinética de reações em ligas de Cu-Al e Cu-Al-Ag”,
Período: 08/2005 a 04/2006; Agência Financiadora: CNPq-Pibic (Iniciação Científica);
Situação: Concluído.

- 3.2 *Nome*: “Estudo da cinética de decomposição eutetóide na liga Cu-9%Al com adições de Ag” *Período*: 05/2006 a 12/2007; Agência Financiadora: FAPESP (Iniciação Científica); *Situação*: Concluído.
- 3.3 *Nome*: “Estudo do efeito das adições de Ag na cinética da transformação martensítica reversa na liga Cu-11%Al.” *Período*: 03/2008 a 02/2010; Agência Financiadora: FAPESP (Mestrado); *Situação*: Concluída.
- 3.4 *Nome*: “Estudo das Reações no Sistema Cu-Al-Ag-Mn.” *Período*: 03/2010 a 02/2014; Agência Financiadora: CNPq (Doutorado); *Situação*: Em Andamento.
- 3.5 *Nome*: “Estudo do comportamento térmico, mecânico e magnético de uma liga quaternária de Cu-Al-Mn-Ag” *Período*: 01/02/2012 a 31/01/2015; Agência Financiadora: FAPESP (Bolsa de Jovem Pesquisados – Coordenador/Beneficiário: Prof. Dr. Ricardo Alexandre Galdino da Silva); Envolvimento: Apoio Técnico, *Situação*: Em Andamento

4. Trabalhos publicados

- 4.1 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G.; MAGDALENA, A. G. Thermal behavior of α -(Cu-Al-Ag) alloys. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, p. 759-762, 2007.
- 4.2 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G.; MAGDALENA, A. G. Diffusion and interface controlled reactions in α -(Cu-Al-Ag) alloys. **Journal Alloys and Compounds**, v. 441, p. 119-123, 2007.
- 4.3 SILVA, R. A. G.; MAGDALENA, A. G.; CARVALHO, T. M. Reação de precipitação de Ag na liga Cu-8%Al-6%Ag. **Eclética Química**, v. 33 p. 63-70, 2008.
- 4.4 CARVALHO, T. M.; SILVA, R. A. G.; ADORNO, A. T.; MAGDALENA, A. G. Ag-rich phase precipitation in the Cu-9%Al with Ag additions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97 (1), p. 53-56, 2009.

4.5 MAGDALENA, A. G.; ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G.; CARVALHO, T. M. Effect of Al and Ag concentrations on the thermal behavior of the Cu-10%Al and Cu-11%Al alloys **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v 97 (1), p. 47-51, 2009.

4.6 MAGDALENA, A. G.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; SILVA, R. A. G. β phase transformations in the Cu-11mass%Al alloy with Ag additions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v 106 (2), p. 339-342, 2011.

4.7 SILVA, R. A. G.; ADORNO, A. T., MAGDALENA, A. G.; CARVALHO, T. M.; STIPCICH, M.; CUNIBERTI, A.; CASTRO, M. L. Thermal behavior of the Cu-22.55 at.%Al alloy with small Ag additions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v 103 (2), p. 459-463, 2011.

4.8 CARVALHO, T. M.; ADORNO, A. T.; MAGDALENA, A. G.; SILVA, R. A. G. Influence of Ag additions on the activation energy for the reverse eutectoid reaction in Cu-Al alloy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106 (2), p. 333-338, 2011.

4.9 SILVA, R. A. G.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G.; SANTOS, C. M. A. Reação de precipitação nas ligas alfa-Cu-Al-Ag. **Revista Matéria**, v. 16 (3), p. 747-753, 2011.

4.10 ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A.; G.; SANTOS, C. M. A.; SILVA, R. A. G. Activation energy for the reverse eutectoid reaction in hypo-eutectoid Cu-Al alloys. **Thermochimica Acta**. v. 531, p. 35-41, 2012.

4.11 SILVA, R. A. G.; MACHADO, E. S.; ADORNO, A. T., MAGDALENA, A. G.; CARVALHO, T. M. Completeness of β -phase decomposition reaction in Cu-Al-Ag alloys. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, n. 2, p. 927-931, 2012.

5. Trabalhos aceitos para a publicação

5.1 ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G.; SANTOS, C. M. A.; SILVA, R. A. G. Bainitic precipitation in the Cu-9wt.%Al-4wt.%Mn-5wt.%Ag alloy. **Journal of Alloys and compounds**, 2013. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.11.124.

Dedico...

...especialmente a minha mãe Judite e meu pai Francisco
que num gesto de amor, carinho, incentivo e compreensão
abriram mão dos seus próprios objetivos para que eu
alcançasse os meus.

Agradecimentos...

- **A Deus que sempre está ao meu lado em todos os momentos.**
- **A minha mãe, meu pai e minha família pela oportunidade de estudar e pelo apoio em todos os momentos.**
- **Ao prof. Dr. Antonio Tallarico Adorno pela orientação, amizade e convivência durante o tempo de trabalho.**
- **Ao grupo de materiais metálicos pela amizade, convivência e companheirismo.**
- **Aos funcionários do Departamento de Físico-Química pela amizade, convivência e companheirismo.**
- **Aos funcionários do Instituto de Química pela convivência.**
- **Em especial a todos os professores que contribuíram para a minha formação.**
- **Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Guastaldi por permitir a utilização do microscópio óptico do seu laboratório.**
- **Ao Prof. Dr. Massao Ionashiro por auxiliar nas análises químicas das ligas metálicas.**
- **Ao LNLS pelas medidas de difração de raios X in situ.**
- **Em especial, a minha noiva Pâmela que com muita dedicação, carinho, amor, amizade e companheirismo sempre esteve comigo em todos os momentos desta caminhada.**

Ao CNPq pela bolsa concedida

“Durante a nossa vida:

Conhecemos pessoas que vem e que ficam,

Outras que, vem e passam.

Existem aquelas que,

Vem, ficam e depois de algum tempo se vão.

Mas existem aquelas que vem e se vão com uma enorme vontade de ficar...”

Charles Chaplin

RESUMO

Neste projeto, estudaram-se as reações que ocorrem no sistema quaternário Cu-Al-Ag-Mn, na região rica em cobre e no início do intervalo de existência da transformação eutetóide, em ligas de Cu-9%Al com adições de 3, 4 e 5%Ag e 4, 6 e 8%Mn (m/m), utilizando-se metalografia por microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios X (DRX), análise por dispersão de energias de raios X (EDX), medidas de variação da resistividade elétrica com a temperatura e medidas de variação da microdureza com a temperatura e o tempo. Os resultados obtidos para as transições estáveis mostraram a seguinte sequência de reações: $(\alpha_2 \rightarrow \alpha)$, $\beta_1 \rightarrow \beta\text{-(T}_7\text{-Cu}_2\text{MnAl)}$ e $\text{T}_3\text{-(Cu}_3\text{Mn}_2\text{Al)} \rightarrow \beta\text{-(T}_7\text{-Cu}_2\text{MnAl)}$. As adições de Mn ampliam a região de existência da fase β e os resultados ainda indicaram que a precipitação da fase rica em Ag ocorre a partir da matriz rica em cobre e a presença de Mn deve alterar a aderência destes precipitados na matriz. Os resultados obtidos para as transições metaestáveis mostraram as seguintes reações: precipitação da fase α a partir da fase martensítica, transição $\beta' \rightarrow \beta_1(\text{DO}_3)$ e parte da decomposição da fase β_1 nas fases α , γ e T_3 , transição $\beta_1(\text{DO}_3) \rightarrow \beta_2(\text{B2})$ e a transição $\beta_2(\text{B2}) \rightarrow \beta(\text{A2})$. Para as ligas contendo Ag, além das reações já citadas pode-se observar a ocorrência de mais duas reações: precipitação e dissolução de Ag. Os resultados obtidos durante o envelhecimento isotérmico das ligas e para a cinética não isotérmica de formação da fase β mostraram que existe um máximo de solubilidade da Ag no Mn, que deve ficar em torno de 6% Mn. Os resultados obtidos para as ligas envelhecidas no intervalo de tempo e temperatura considerados mostraram que a fase martensítica foi estabilizada e a reação dominante para a liga Cu-9%Al-4%Mn é a reação de consumo da fase α e para as demais ligas a reação dominante é a precipitação da fase α , com o crescimento das placas da bainita, devido à difusão pela interface ao longo do contorno de grão entre a fase bainítica e a fase martensítica. Para a liga Cu-9%Al-4%Mn a Ag adicionada é solubilizada na matriz e deve aumentar a fração de Mn disponível, o que deve perturbar a reação de precipitação da fase α , aumentando a energia de ativação. Para a liga Cu-9%Al-6%Mn, a maior solubilização de Ag no manganês deve diminuir a fração relativa de Mn disponível e diminuir os valores da energia de ativação e para a liga Cu-9%Al-8%Mn a maior concentração de Mn deve aumentar a fração deste elemento disponível na matriz e este Mn remanescente deve perturbar a reação de precipitação da fase α , aumentando assim a energia de ativação. Os resultados da cinética não isotérmica da formação da fase β mostraram que a adição de Ag perturba esta reação.

Palavras-chave: Transições de fase, ligas de Cu-Al-Mn, adições de Ag, comportamento térmico, microdureza.

ABSTRACT

In this work, the reactions that occur in the quaternary system Cu-Al-Ag-Mn, in the Cu-rich region and at the beginning of the eutectoid transition occurrence was studied in Cu-9wt.%Al alloys with additions of 3, 4 and 5 wt.%Ag and 4, 6 and 8 wt.%Mn using optical (OM) and scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), energy dispersion X-ray analysis (EDX), electrical resistivity changes measurements with temperature and microhardness changes measurements with temperature and time. Results obtained for stable transitions showed that the reactions sequence is ($\alpha_2 \rightarrow \alpha$), $\beta_1 \rightarrow \beta$ -(T₇-Cu₂MnAl) e T₃-(Cu₃Mn₂Al) $\rightarrow \beta$ -(T₇-Cu₂MnAl). Additions of Mn increase the β phase region and Ag additions promote the precipitation of an Ag-rich phase from the Cu-rich matrix. The presence of Mn seems to change the precipitates adherence to the matrix. For metastable transitions the observed reactions was: α phase precipitation from the martensitic phase, $\beta' \rightarrow \beta_1$ (DO₃) transition and partial decomposition of the β_1 phase on the α , γ and T₃ phases, β_1 (DO₃) $\rightarrow \beta_2$ (B2) and β_2 (B2) $\rightarrow \beta$ (A2) transitions. For alloys with Ag additions other two reactions were observed, Ag-rich phase precipitation and dissolution. Results obtained from isothermal ageing of the alloys and β phase formation non-isothermal kinetics showed that there is a solubility maximum for Ag and that it is about 6wt.%Mn. Results obtained for aged alloys in the considered time and temperature range showed the stabilization of the martensitic phase and the consumption of the α phase as the dominant reaction for the Cu-9%Al-4%Mn alloy. For the rest of studied alloys the dominant reaction is α phase precipitation with growing of bainitic plates due to interface diffusion along grain boundaries between the martensitic and the bainitic phase. In the Cu-9%Al-4%Mn alloy Ag dissolution into the matrix increases the Mn relative fraction and disturbs α phase precipitation, thus increasing the activation energy for this reaction. For the Cu-9%Al-6%Mn alloy the greater Ag dissolution decreases the Mn relative fraction and also decreases the activation energy for the same reaction. The greater Mn concentration in the Cu-9%Al-8%Mn alloy seems to correspond to a greater Mn relative fraction available for reaction and remaining Mn disturbs the α phase precipitation, increasing the activation energy for this reaction. The presence of Ag also disturbs this reaction, as observed from the non-isothermal kinetics study of β phase formation.

Keywords: Phase transitions, Cu-Al-Mn alloys, Ag additions, thermal behavior, microhardness.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Trecho do diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al mostrando as temperaturas de transição ordem-desordem $A2 \rightarrow B2$ e $B2 \rightarrow DO_3$ ³⁵. 36
- Figura 2 - Seção isotérmica para o sistema Cu-Al-Mn obtida à temperatura de (a) 850°C e (b) 20°C³⁶. 37
- Figura 3 - Trecho do diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al-Mn: a) em relação à linha $Cu_3Al \rightarrow Mn$; b) em relação à linha $Cu_3Al \rightarrow Cu_3Mn_2$ ³⁷. 39
- Figura 4 - Esquema representativo do método Vickers⁵⁶. 44
- Figura 5 - (a) Forno a arco elétrico voltaico; (b) base de cobre ou cadinho. 48
- Figura 6 - Difratogramas de raios X obtidos para as ligas estudadas submetidas a recozimento. 55
- Figura 7 – Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para as ligas inicialmente submetidas a recozimento: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn. 56
- Figura 8 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para as ligas inicialmente submetidas a recozimento: (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn 57
- Figura 9 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para as ligas inicialmente submetidas a recozimento: (a) Cu-9%Al-8%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn 58
- Figura 10 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas recozidas: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn 60
- Figura 11 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas recozidas: (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn 61
- Figura 12 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas recozidas: (a) Cu-9%Al-8%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn 62
- Figura 13 - EDS pontual no precipitado branco da liga Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn (figura 11-d). 62
- Figura 14 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn recozida: (a) 5000X, (b) 10000X e (c) EDS obtido na região escura em (b). 63
- Figura 15 - Difratogramas de raios X obtidos para as ligas inicialmente submetidas a recozimento e posteriormente submetida a têmpera a 400°C. 64
- Figura 16 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas recozidas e submetida a têmpera a partir de 400°C: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn,

- (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn. 65
- Figura 17 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas recozidas e submetida a têmpera a partir de 400°C: (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn. 66
- Figura 18 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas recozidas e submetida a têmpera a partir de 400°C: (a) Cu-9%Al-8%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e (d) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn. 67
- Figura 19 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn recozida e submetida a têmpera a partir de 400°C. 68
- Figura 20 - Mapeamento EDS em linha no precipitado de Ag mostrado na micrografia da figura 19. 68
- Figura 21 - Difratogramas de raios X obtidos para as ligas inicialmente submetidas a recozimento e submetida a têmpera a partir de 600°C. 69
- Figura 22 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas recozidas e submetida a têmpera a partir de 600°C: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn 70
- Figura 23 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas recozidas e submetida a têmpera a partir de 600°C: (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn. 71
- Figura 24 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas recozidas e submetida a têmpera a partir de 600°C: (a) Cu-9%Al-8%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e (d) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn. 72
- Figura 25 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn. 74
- Figura 26 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C: (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn. 75
- Figura 27 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C: (a) Cu-9%Al-8%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn. 76
- Figura 28 - Difratogramas de raios X *in situ* obtidos para as ligas Cu-9%Al-6%Mn (I), Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn (II), Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn (III) e Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn (IV) inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C, nas seguintes condições: (a) temperatura ambiente, (b) aquecidas a 400°C e (c) aquecidas a 600°C. 77
- Figura 29 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas recozidas e submetida a têmpera a partir de 850°C: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn,

- (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn 78
- Figura 30 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas recozidas e submetida a têmpera a partir de 850°C: (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn 79
- Figura 31 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas recozidas e submetida a têmpera a partir de 850°C: (a) Cu-9%Al-8%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e (d) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn 80
- Figura 32 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-6%Mn Recozida. 81
- Figura 33 - Gráficos da variação da microdureza em função da concentração de Ag para as ligas estudadas, considerando as medidas de dureza na região da fase α (a) e na região da fase complexa. 82
- Figura 34 - Gráficos da variação isocrônica da microdureza em função da temperatura de têmpera, obtido para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C. 83
- Figura 35 - Difratogramas de raios X obtidos para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C (ST 850°C) e posteriormente submetidas a têmpera nas temperaturas de 250, 350, 450, 500 e 600°C: a) Cu-9%Al-4%Mn, b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn. 85
- Figura 36 - Difratogramas de raios X obtidos para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C (ST 850°C) e posteriormente submetidas a têmpera nas temperaturas de 250, 350, 450, 500 e 600°C: a) Cu-9%Al-6%Mn, b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn. 86
- Figura 37 - Difratogramas de raios X obtidos para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C (ST 850°C) e posteriormente submetidas a têmpera nas temperaturas de 250, 350, 450, 500 e 600°C: a) Cu-9%Al-8%Mn, b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn. 87
- Figura 38 - Micrografias obtidas por microscopia óptica para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 250°C: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn. 88
- Figura 39 - Micrografias obtidas por microscopia óptica para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 250°C: (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn. 89
- Figura 40 - Micrografias obtidas por microscopia óptica para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 250°C: (a) Cu-9%Al-8%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e

(d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn. 90

Figura 41 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 450°C: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn. 91

Figura 42 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 450°C: (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn. 92

Figura 43 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 450°C: (a) Cu-9%Al-8%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn. 93

Figura 44 - (a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura com um aumento de 10000X para a liga Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente submetida a têmpera a partir de 450°C. (b) EDS na região mostrada na micrografia eletrônica da figura 44-a. 93

Figura 45 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 600°C: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn. 94

Figura 46 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 600°C: (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn. 95

Figura 47 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 600°C: (a) Cu-9%Al-8%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn. 96

Figura 48 - Curvas da variação da resistividade elétrica obtidas durante o resfriamento das amostras para as ligas: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn. 98

Figura 49 - Curvas da variação da resistividade elétrica obtidas durante o resfriamento das amostras para as ligas: (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn. 99

Figura 50 - Gráficos da variação da temperatura de transição em função da concentração de Ag, obtidos a partir das curvas de resistividade elétrica mostradas nas figuras 48 e 49 e em

- destaque para a liga Cu-9%Al-4%Mn (Fig. 48-a). 100
- Figura 51 - Gráficos da variação da resistividade elétrica em função da concentração de Ag, obtidos a partir das curvas de resistividade elétrica mostradas nas figuras 48 e 49 e em destaque para a liga Cu-9%Al-4%Mn (Fig. 48-a). 100
- Figura 52 - Gráficos da variação de microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidos para a liga Cu-9%Al-4%Mn envelhecida nas temperaturas: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C. 102
- Figura 53 - Gráficos da variação de microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidos para a liga Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn envelhecida nas temperaturas: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C. 103
- Figura 54 - Gráficos da variação de microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidos para a liga Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn envelhecida nas temperaturas: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C. 104
- Figura 55 - Gráficos da variação de microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidos para a liga Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn envelhecida nas temperaturas: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C. 105
- Figura 56 - Gráficos da variação de microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidos para a liga Cu-9%Al-6%Mn envelhecida nas temperaturas: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C. 106
- Figura 57 - Gráficos da variação de microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidos para a liga Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn envelhecida nas temperaturas: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C. 107
- Figura 58 - Gráficos da variação de microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidos para a liga Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn envelhecida nas temperaturas: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C. 108
- Figura 59 - Gráficos da variação de microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidos para a liga Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn envelhecida nas temperaturas: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C. 109
- Figura 60 - Gráficos da variação de microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidos para a liga Cu-9%Al-8%Mn envelhecida nas temperaturas: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C. 110
- Figura 61 - Gráficos da variação de microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidos para a liga Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn envelhecida nas temperaturas: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C. 111
- Figura 62 - Gráficos da variação de microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidos para a liga Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn envelhecida nas temperaturas: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C. 112

Figura 63 - Gráficos da variação de microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidos para a liga Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn envelhecida nas temperaturas: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C. 113

Figura 64 - Difratomogramas de raios X obtidos para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecidas na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a 5, 90, 300 e 3000 min: a) Cu-9%Al-4%Mn, b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn. 114

Figura 65 - Difratomogramas de raios X obtidos para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecidas na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a 5, 90, 300 e 3000 min: a) Cu-9%Al-6%Mn, b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn. 115

Figura 66 - Difratomogramas de raios X obtidos para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecidas na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a 5, 90, 300 e 3000 min: a) Cu-9%Al-8%Mn, b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn. 116

Figura 67 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-4%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecida na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a: (a) 5 min, (b) 90 min, (c) 300 min e (d) 3000 min. 117

Figura 68 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecida na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a: (a) 5 min, (b) 90 min, (c) 300 min e (d) 3000 min. 118

Figura 69 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecida na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a: (a) 5 min, (b) 90 min, (c) 300 min e (d) 3000 min. 119

Figura 70 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecida na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a: (a) 5 min, (b) 90 min, (c) 300 min e (d) 3000 min. 120

Figura 71 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-6%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecida na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a: (a) 5 min, (b) 90 min, (c) 300 min e (d) 3000 min. 121

Figura 72 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecida na

temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a: (a) 5 min, (b) 90 min, (c) 300 min e (d) 3000 min. 122

Figura 73 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecida na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a: (a) 5 min, (b) 90 min, (c) 300 min e (d) 3000 min. 123

Figura 74 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecida na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a: (a) 5 min, (b) 90 min, (c) 300 min e (d) 3000 min. 124

Figura 75 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-8%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecida na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a: (a) 5 min, (b) 90 min, (c) 300 min e (d) 3000 min. 125

Figura 76 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecida na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a: (a) 5 min, (b) 90 min, (c) 300 min e (d) 3000 min. 126

Figura 77 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecida na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a: (a) 5 min, (b) 90 min, (c) 300 min e (d) 3000 min. 127

Figura 78 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecida na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a: (a) 5 min, (b) 90 min, (c) 300 min e (d) 3000 min. 128

Figura 79 - Gráficos da fração transformada (y) em função do tempo de envelhecimento obtidos a partir da equação (1) e das curvas de envelhecimento das figuras 53 a 56, para as ligas: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn. 131

Figura 80 - Gráficos da fração transformada (y) em função do tempo de envelhecimento obtidos a partir da equação (1) e das curvas de envelhecimento das figuras 53 a 56, para as ligas: (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn. 132

Figura 81 - Gráficos da fração transformada (y) em função do tempo de envelhecimento obtidos a partir da equação (1) e das curvas de envelhecimento das figuras 53 a 56, para as ligas: (a) Cu-9%Al-8%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e

(d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn.	133
Figura 82 - Gráficos de $\ln[-\ln(1-y)]$ vs $\ln t$ obtidos para as ligas:(a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn.	134
Figura 83 - Gráficos de $\ln[-\ln(1-y)]$ vs $\ln t$ obtidos para as ligas:(a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn.	135
Figura 84 - Gráficos de $\ln[-\ln(1-y)]$ vs $\ln t$ obtidos para as ligas:(a) Cu-9%Al-8%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn.	136
Figura 85 - Gráficos de $\ln k$ em função de $1000/T$, utilizados para obter as energias de ativação (reação de precipitação da fase α) para as ligas:(a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn.	138
Figura 86 - Gráficos de $\ln k$ em função de $1000/T$, utilizados para obter as energias de ativação (reação de precipitação da fase α) para as ligas:(a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn.	139
Figura 87 - Gráficos de $\ln k$ em função de $1000/T$, utilizados para obter as energias de ativação (reação de precipitação da fase α) para as ligas:(a) Cu-9%Al-8%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn.	140
Figura 88 - Gráficos da fração relativa da fase α durante o envelhecimento das amostras obtidas a partir da comparação dos dados de difratometria de raios X ² mostrados nas figuras 64 a 66 para as ligas: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-6%Mn e (c) Cu-9%Al-8%Mn.	142
Figura 89 - Porção ampliada das curvas DSC, na região do pico P_2 , mostradas na figura 7.	144
Figura 90 - Porção ampliada das curvas DSC, na região do pico P_2 , mostradas na figura 8.	145
Figura 91 - Porção ampliada das curvas DSC, na região do pico P_2 , mostradas na figura 9.	146
Figura 92 - Gráficos de $\ln [\beta/(T_p)^2]$ em função de $1000/T$ (método de Kissinger), utilizados para obter as energias de ativação (formação da fase β) para as ligas:(a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn.	147
Figura 93 - Gráficos de $\ln [\beta/(T_p)^2]$ em função de $1000/T$ (método de Kissinger), utilizados para obter as energias de ativação (formação da fase β) para as ligas:(a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn.	148
Figura 94 - Gráficos de $\ln [\beta/(T_p)^2]$ em função de $1000/T$ (método de Kissinger), utilizados para obter as energias de ativação (formação da fase β) para as ligas:(a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn.	149
Figura 95 - Gráfico de variação da energia de ativação em função da concentração de Ag, obtida a partir da cinética não isotérmica pelo método de Kissinger, para a formação da fase β .	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Conversão da concentração em massa (m/m) para % em átomos, considerando 100 g da Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn.....	52
Tabela 2 - Composição nominal em peso (m/m) e composição nominal em porcentagem em átomos.....	53
Tabela 3 - Temperaturas referentes ao pico P2, obtidas a partir das curvas DSC na razão de igual a 10°Cmin ⁻¹ para as ligas ternárias Cu-Al-Mn e quaternárias Cu-Al-Ag-Mn	59
Tabela 4 - Tabela dos valores obtidos a partir do ajuste da equação de JMA para o expoente de tempo (n) e a constante de velocidade (k) para cada temperatura de envelhecimento, obtidos para as ligas estudadas.	137
Tabela 5 - Valores da energia de ativação obtida para as ligas estudadas.	140
Tabela 6 - Valores da energia de ativação para a formação da fase β a partir do método de Kissinger.	150

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
1.1 Ligas Metálicas e Soluções Sólidas.....	23
1.2 Transformações de fase.....	25
1.3. Transformação Eutetóide	27
1.4 Transformações Bainíticas.....	29
1.5 Transformação Martensítica	29
1.6 Sistema Cu-Al	33
1.7 Sistema Cu-Al-Ag	35
1.8 Sistema Cu-Al-Mn	36
1.9 Análise da cinética isotérmica das transformações de fase.....	42
1.10 Medidas de dureza como ferramenta no estudo da cinética isotérmica das transformações de fase	43
2. OBJETIVOS	46
3. METODOLOGIA.....	47
3.1 Análise Química.....	50
3.2 Conversão da concentração nominal em massa para a concentração em.....	52
porcentagem em átomos.....	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 Efeito das adições de Ag e Mn nas transições estáveis da liga Cu-9%Al	54
4.2 Efeito das adições de Ag e Mn nas transições metaestáveis da liga Cu- 9%Al.....	73
4.3 Efeito das adições de Ag e Mn na variação da microdureza da liga Cu- 9%Al	81

4.4	Efeito das adições de Ag e Mn na variação da resistividade elétrica da liga Cu-9%Al.....	97
4.5	Efeito das adições de Ag e Mn no envelhecimento isotérmico da liga Cu-9%Al....	101
4.6	Efeito das adições de Ag na cinética isotérmica da precipitação bainítica em ligas de Cu-9%Al.....	130
4.7	Estudo da cinética não-isotérmica de formação da fase β a partir das amostras recozidas.	143
5	CONCLUSÕES.....	152
	REFERÊNCIAS	154

1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Ligas Metálicas e Soluções Sólidas

Uma liga é um sólido ou líquido metálico formado por combinação íntima de dois ou mais elementos. Na formação de ligas pode utilizar-se a maioria dos elementos químicos, mas os únicos que estão presentes em concentrações elevadas são os metais.

A combinação íntima é normalmente realizada dissolvendo uns nos outros, no estado líquido, os elementos constituintes da liga. O metal base, ou solvente, cuja concentração é a mais elevada, é fundido em primeiro lugar num cadinho, e em seguida adicionam-se os outros elementos da liga, sob a forma de fragmentos sólidos, previamente pesados, que se dissolvem por agitação. A adição de pequenas quantidades de um elemento pode ser feita com maior precisão sob a forma de ligas de adição, quer dizer, ligas mais concentrada do elemento com o metal base. É conveniente, sempre que possível, que a liga de adição seja um composto intermetálico frágil, de modo a poder ser facilmente fragmentada para efeito de pesagem. As adições de elementos voláteis e reativos envolvem problemas especiais. Por exemplo, quando se adiciona zinco ao cobre líquido, para se obter o latão, o zinco é introduzido na forma de fragmentos grandes, os quais são empurrados para o interior do líquido e aí mantidos, a fim de minimizar a perda deste metal por volatilização. Mesmo assim, é necessário adicionar um excesso de zinco, até cerca de 2%, em relação ao teor da liga, para compensar tais perdas¹.

Uma solução sólida pode existir num intervalo de composição. Para qualquer composição dentro deste intervalo, o material é totalmente homogêneo, e a sua estrutura e propriedades diferem apenas infinitesimalmente das correspondentes às composições imediatamente vizinhas. Algumas soluções sólidas estendem-se continuamente desde um metal puro até ao outro, por exemplo, Cu-Ni, Ag-Au, Au-Pt, K-Cs, Ti-Zr, As-Sb, dizendo-se então que os componentes são completamente miscíveis. Uma condição necessária é evidente, a de que os componentes tenham a mesma estrutura cristalina, mas há outras condições que devem também ser satisfeitas. Mais frequentemente, o intervalo de composição homogênea é limitado. Quando este intervalo limitado inclui um dos componentes puros, a solução diz-se primária, sendo esse componente o solvente e o outro o soluto. Nas ligas também se formam soluções sólidas em intervalos intermediários de composição, isto é, intervalos que não incluem os componentes puros. Essas soluções sólidas dizem-se secundárias. Normalmente têm estruturas cristalinas diferentes das que correspondem aos seus componentes. Quer as soluções secundárias, quer os componentes intermetálicos, são designados por fases intermediárias¹.

As soluções sólidas podem ser substitucionais ou intersticiais. Numa solução sólida substitucional, os átomos compartilham uma única rede comum de posições atômicas. Nas soluções intersticiais, os átomos de um dos componentes são suficientemente pequenos para acomodar nos espaços intersticiais entre os átomos do outro componente¹.

Nas soluções sólidas intersticiais um pequeno átomo pode se localizar nos interstícios entre os átomos maiores. O carbono no ferro é um exemplo. Em temperaturas abaixo de 910°C, o ferro puro ocorre com uma estrutura cúbica de corpo centrado. Acima de 910°C, existe uma faixa de temperatura na qual o ferro tem uma estrutura cúbica de faces centradas. No retículo cúbico de faces centradas, existe um “interstício” desocupado, relativamente grande, no centro da cela unitária. O átomo de carbono, sendo extremamente pequeno, pode se alojar nesse vazio e produzir uma solução sólida de ferro e carbono. Quando o ferro, em temperaturas mais baixas, passa a ser cúbico de corpo centrado, os interstícios entre os átomos de ferro tornam-se menores, e, conseqüentemente, a solubilidade do carbono no ferro ccc é relativamente pequena².

A distribuição dos átomos numa solução substitucional depende, em geral, da temperatura. São possíveis diversas distribuições, desde o estado totalmente desordenado, o qual ocorre com maior aproximação a altas temperaturas, até aos estados segregados (vizinhos preferencialmente iguais), e ordenado (vizinhos preferencialmente diferentes), a temperatura mais baixa¹.

A ordem a curta distância, que ocorre com bastante frequência, corresponde ao caso em que há certa tendência para os átomos diferentes serem vizinhos, mas em que não há nenhuma correlação, a longa distância, na distribuição dos átomos pelas diversas posições atômicas. Por outro lado, algumas ligas, abaixo de uma temperatura de ordenamento crítica, sofrem uma transformação para um estado ordenado, no qual existe uma super-rede formada pela alternância regular de átomos diferentes ao longo de todo o cristal, ou pelo menos em extensas regiões deste.

A solubilidade sólida de um metal noutro metal foi estudada principalmente por Hume-Rothery e colaboradores e conduziram às seguintes conclusões gerais:

- (1) O fator tamanho atômico. Quanto mais o átomo de soluto difere, em tamanho, do átomo de solvente, tanto mais estreito é o intervalo de composição em que a solução primária existe. Se o diâmetro atômico do soluto diferir mais do que 14 % do correspondente ao solvente, a solubilidade é pequena; neste caso, o fator tamanho é desfavorável.

- (2) O fator eletroquímico. Quanto mais eletropositivo é um componente e quando mais eletronegativo é o outro, tanto maior é a tendência para a formação de compostos, em vez de soluções sólidas, e tanto menor é a solubilidade.
- (3) O fator de valência. Sendo todos os outros fatores iguais, um metal de valência mais baixa dissolve melhor em outro de valência mais alta do que o inverso. Esta regra é válida principalmente para as ligas de cobre, prata ou ouro com metais de valência superior.

A regra do fator de tamanho foi deduzida a partir do estudo das solubilidades de diversos elementos no cobre, mas trabalhos posteriores mostraram que ela também se aplica razoavelmente bem a outros metais. É claro que um fator tamanho favorável não assegura, por si só, uma alta solubilidade; se os átomos diferirem eletroquimicamente, pode formar-se um composto em vez de uma solução sólida¹.

1.2 Transformações de fase

As transformações de fase no estado sólido são um tema central em metalurgia física, uma vez que quase todas as ligas industriais são tratadas termicamente para melhorar suas propriedades. Dois principais tipos de transformações de fase são encontradas: mudanças polimórficas e reações de precipitação. Nas mudanças polimórficas, por exemplo ferro, cobalto ou titânio, existe uma mudança na estrutura cristalina do metal e isto afeta todos os átomos da liga. Na reação de precipitação, que é crucial para as ligas à base de cobre, alumínio e níquel, que têm a mesma estrutura cristalina até à temperatura de fusão, o principal método de modificação da microestrutura é a liga com elementos que são solúveis no metal de base a uma temperatura elevada, mas que precipitam a temperaturas mais baixas. As partículas da nova fase são chamados de precipitados. O nome vem da mesma reação em soluções líquidas em que os cristais sólidos resultantes, sendo mais pesado do que o líquido mãe, precipitam.

Na maioria das reações de precipitação e em todas as mudanças polimórficas ocorre a migração de uma interface entre duas fases cristalinas e essa migração pode ocorrer de duas formas distintas: no primeiro caso, os átomos se movimentam por saltos termicamente

ativados ao acaso, através da interface, correspondendo a um mecanismo difusivo. No segundo caso, a fase produto cresce no interior da fase matriz, por um movimento coordenado de cisalhamento de todos os átomos na interface, correspondendo a um mecanismo não-difusivo.

As chamadas transformações não-difusivas correspondem a mudanças de fase nas quais não ocorrem os movimentos de longo alcance dos átomos, na forma como se considera o fluxo difusional num gradiente de concentração segundo a lei de Fick. Na maioria dos casos os átomos se movem menos que uma distância interatômica, mantendo a relação com seus vizinhos durante a transição. O protótipo deste tipo de transformação é a transformação martensítica, na qual a fase produto (martensítica) equivale a uma deformação na rede cristalina da fase matriz. Sendo não-difusiva, a transição martensítica pode ocorrer a baixas temperaturas, nas quais a mobilidade dos átomos é desprezível. Embora seja uma transição bastante rápida, na maioria dos casos a quantidade de martensita que é obtida depende mais da temperatura em que ocorre a transformação do que do tempo³.

As transformações de fase em sistemas heterogêneos ocorrem pelo crescimento de uma ou mais fases às expensas de outras. Em geral, cada fase não se apresenta como uma única entidade, mas como uma dispersão de domínios menores. A transformação envolve a formação de novos domínios do produto, chamada de nucleação, e o avanço dos contornos da fase, chamado de crescimento. Um terceiro estágio da transformação corresponde ao espessamento (Ostwald ripening). O espessamento é o processo no qual um sistema de partículas embebidas numa fase matriz aumenta o seu raio médio; partículas grandes tendem a crescer e as partículas menores tendem a encolher até que finalmente se dissolvam. Ao contrário do estágio de crescimento, a fração do volume das partículas remanescentes permanece praticamente constante durante o espessamento da fase, desde que o sistema esteja próximo ao equilíbrio. A força motriz para uma transformação de fase é produzida pelas interfaces internas do material; uma estrutura espessa tem uma área interfacial específica menor que uma fina e, portanto, é favorecida⁴.

1.3. Transformação Eutetóide

A decomposição de uma fase sólida em duas novas fases, durante o resfriamento, também sólida é chamada de reação eutetóide e é uma reação do tipo invariante, na qual as três fases presentes se encontram em equilíbrio na temperatura da reação T_E . A reação desse tipo mais conhecida é a decomposição da austenita em ferrita mais cementita em ligas metaestáveis de ferro-carbono.

Uma liga com composição eutetóide irá se transformar, a temperaturas abaixo de T_E , de forma que as fases resultantes serão formadas juntas. Se não existirem produtos metaestáveis da transformação, esta deve ser uma reação descontínua na qual a região das duas fases resultantes associadas está claramente separada da fase matriz. Nos aços, as fases ferrita e cementita formam uma estrutura lamelar característica conhecida com perlita e o termo perlita é usado também para os produtos de outras transformações eutetóides nas quais as duas fases se apresentam na forma de lamelas finas alternadas.

Considerando a reação

$$\gamma(x^\gamma) = \alpha(x^\alpha) + \beta(x^\beta)$$

durante o resfriamento contínuo a partir da fase γ , as ligas contendo $x < x^\gamma$ irão em geral precipitar cristais primários da fase α , seguidos pela decomposição eutetóide na qual os cristais de α e β precipitarão juntos. As ligas contendo $x < x^\gamma$ são chamadas hipoeutetóides e aquelas contendo $x > x^\gamma$ são chamadas de hipereutetóides. A fase primária ou pro-eutetóide, em ligas hipoeutetóides é a fase α e nas hipereutetóides é a fase β . As temperaturas nas quais começa a decomposição eutetóide dependem da razão de resfriamento e são de grande importância prática nos tratamentos térmicos. Entretanto, poucas informações sobre os mecanismos das transformações podem ser obtidas a partir de experimentos com resfriamentos contínuos e os avanços neste campo foram bastante lentos até o trabalho pioneiro de Bain, que mostraram a importância dos estudos isotérmicos da transformação⁵.

Em uma reação isotérmica, após a têmpera a partir da fase β , a forma característica da curva fração transformada em função do tempo é sigmoideal, como em outras reações de nucleação e crescimento. Se essas isotermas forem obtidas em diferentes temperaturas, pode ser traçada uma curva T-T-T (tempo-temperatura-transformação), cuja curva característica log da fração transformada em função da temperatura no diagrama T-T-T tem a forma de um C.

A transformação isotérmica de uma liga hipoeutetóide irá ocorrer, em geral, em dois estágios, sendo o primeiro estágio a separação da fase α pró-eutetóide e o segundo estágio a reação eutetóide propriamente dita.

Diversos autores⁵ sugeriram a existência de relações de orientação cristalográfica entre as três fases envolvidas, mas não foi encontrada nenhuma relação sistemática entre as fases produto e a fase matriz, a qual é considerada, em geral, como orientada ao acaso em relação às duas fases produto. Isto se aplica ao grão no qual o produto lamelar cresce, mas para se obter uma interface com energia suficientemente baixa que permita a nucleação, provavelmente deve existir algum tipo de relação sistemática entre a orientação de cada cristal produzido e o grão inicial no qual o produto não cresceu.

As reações martensíticas ocorrem a partir de reações massivas com razões de resfriamento elevadas em outras decomposições de fases eutetóides e isso indica que fases de alta temperatura que decompõem de forma eutetóide no equilíbrio raramente podem ser submetidas a têmpera para reter sua estrutura a temperaturas mais baixas⁵.

Os dados termodinâmicos são essenciais para se conhecer alguns aspectos de uma reação, como por exemplo, as energias interfaciais e de deformação, velocidade da reação, extensão da segregação e outros, além de fornecer indicações sobre o mecanismo das reações. No caso da transformação martensítica, a força motriz na temperatura M_s é um parâmetro útil que pode ser utilizado para investigar os aspectos mecanísticos e cinéticos dessa transformação. A força motriz para a transformação martensítica foi determinada para vários sistemas e seu intervalo de variação fica entre algumas cal/mol para o sistema In-Tl até valores mais elevados como 300 cal/mol nos aços. Esses números dão uma idéia dos valores da energia interfacial e de deformação elástica envolvidos em uma transformação. No caso dos aços a força motriz é muito maior do que o exigido pelas energias mecânicas, o que faz com que as idéias sobre a nucleação não fiquem ainda muito claras, tanto do ponto de vista mecanístico quanto energético.

Nas transformações eutetóides as velocidades de reação, quantidade de material segregado, morfologia, etc., estão intimamente relacionados com as variações de energia livre associadas às reações. A existência de uma reação ordem-desordem interveniente, as fases matriz e produto do tipo substitucional tornam a reação eutetóide do sistema Cu-Al distinta daquela que ocorre no sistema Fe-C⁶.

1.4 Transformações Bainíticas

Nos diagramas T-T-T de ligas do sistema Fe-C existe uma transformação importante que ocorre abaixo do “nariz” da reação perlítica. O produto desta transformação de baixa temperatura é chamado de bainita e geralmente aparece como uma mistura de ferrita (α -Fe) e cementita finamente dispersa (Fe_3C). Existem duas variedades de bainita, conhecidas como bainita superior e bainita inferior, designadas por suas respectivas temperaturas de formação. A bainita superior apresenta carbeto com uma relação de orientação semelhante aos carbeto formados na matriz austenítica, enquanto a bainita inferior mostra carbeto com orientação relacionada com a fase ferrita em crescimento, indicando que eles devem ter precipitado no interior da ferrita previamente formada.

A interpretação da transformação bainítica é controversa. Uma dessas interpretações propõe que a formação das placas na bainita ocorre por um movimento atômico coordenado semelhante ao que ocorre na martensita. Outra interpretação considera que a transferência de átomos ocorre ao acaso, por saltos atômicos termicamente ativados através da interface. Uma questão ainda em aberto nessas interpretações é o papel desempenhado pelo tamanho de grão da austenita como benéfico ou prejudicial à reação. Na maioria das reações do tipo conhecido como reconstrução (“reconstructive mechanism”) no qual se incluiria a interpretação da transferência de átomos ao acaso, um tamanho de grão pequeno auxilia a reação fornecendo sítios para uma nucleação heterogênea. Entretanto, no caso das reações martensíticas, ou da interpretação correspondente ao movimento atômico coordenado (“displacive mechanism”) sabe-se que o tamanho de grão pequeno dificulta a reação.

Outras reações de precipitação em sistemas não-ferrosos também são chamadas de bainíticas, por apresentarem variações difusionais na composição e efeitos de relevo de superfície. Exemplos dessas reações ocorrem nos sistemas Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn, Ag-Cd, nos quais as placas da fase α fcc precipitam a partir da fase β bcc e crescem com supersaturação, apresentando relevo de superfície³.

1.5 Transformação Martensítica

As transformações martensíticas são transições de fase características de sistemas sólidos. Estas transformações ocorrem sem difusão atômica e a composição da fase produto é necessariamente a mesma que aquela verificada para a fase matriz. Sendo assim, em ligas que são originalmente ordenadas, a fase formada por uma reação martensítica também será

ordenada. Durante a transformação martensítica não há uma mistura de átomos e, portanto uma configuração termodinâmica mais estável que a da fase matriz não pode ser atingida.

Em uma reação martensítica um movimento cooperativo de milhares de átomos ocorre com uma velocidade próxima daquela verificada para as ondas sonoras no sólido cristalino. A energia de ativação para este tipo de reação não pode ser medida e, dessa forma o conceito de energia de ativação torna-se pouco útil, exceto para o estágio de nucleação.

A reação começa espontaneamente em algumas temperaturas, que são características de cada sistema em estudo, onde a estrutura da fase matriz torna-se instável. Da mesma forma, a ação mecânica sobre a fase matriz pode produzir uma reação martensítica, na qual a força motriz é uma tensão externa aplicada e mais elevada que a diferença de energia livre interna do sólido. As reações martensíticas formam uma classe especial de transições de fase e suas principais características, além daquelas já citadas acima, são:

(1) Dependência do tempo.

A fração transformada é independente do tempo. Em uma dada temperatura constante, uma fração da fase matriz transforma-se muito rapidamente e depois disso nenhuma mudança adicional é verificada. Esta é a característica principal da transformação martensítica, mas em alguns sistemas pode ocorrer também uma transição isotérmica de uma pequena quantidade da fase matriz para a fase martensítica, e em poucos casos, a mudança é quase que completamente isotérmica.

(2) Dependência da temperatura

A fração transformada é característica da temperatura e a velocidade da reação é muito rápida e depende da temperatura. A transformação começa espontaneamente no resfriamento da amostra quando a temperatura M_s (início da transformação) é atingida, e à medida que a temperatura diminui mais material é transformado até a temperatura M_f (final da transformação) ser atingida e a reação ser completada. Em alguns materiais ainda há dúvidas sobre a espontaneidade da transformação martensítica. Em uma dada temperatura certo número de monocristais da nova fase são formados rapidamente dentro de um grão da fase matriz, e durante o resfriamento até uma nova temperatura ser atingida, esses cristais não crescem, mas novos cristais são formados. Entretanto, em circunstâncias favoráveis, um

monocristal da fase matriz pode ser continuamente convertido para um monocristal da fase martensítica.

(3) Reversibilidade da transformação

As reações martensíticas são reversíveis, uma vez que sua configuração original pode ser repetidamente obtida. Um monocristal da fase matriz, por exemplo, transforma-se durante o resfriamento em diversos cristais da nova fase. A variação inversa, durante o aquecimento, geralmente resultará em um monocristal do mesmo tamanho, forma e orientação que aquele da fase matriz. A reversibilidade está associada com uma histerese de temperatura e a reação inversa começa em uma temperatura acima de M_s . Além disso, em transformações cíclicas, as placas (monocristais) que são formadas no resfriamento têm o mesmo tamanho e forma, e aparecem nas mesmas regiões do cristal da fase matriz. Em princípio, este comportamento aplica-se a todas as reações martensíticas. Algumas exceções, nas quais não é observada nenhuma reversibilidade, podem ser atribuídas à interferência de efeitos secundários. Em ligas de Fe-C, por exemplo, a fase martensítica é termodinamicamente instável e começa a decomposição em suas fases mais estáveis antes da transição reversa ser iniciada.

(4) Efeito da tensão aplicada.

A deformação plástica é muito mais importante em relações martensítica que em transições controladas por difusão. A aplicação de tensão em qualquer temperatura no intervalo da transformação, geralmente aumenta a fração transformada e a reação pode ser completada. Em algumas transformações as tensões elásticas têm um efeito similar. Quando são usados monocristais, a direção da tensão aplicada é importante e algumas reações podem ser inibidas ou favorecidas por uma tensão adequadamente orientada. A deformação provocada acima de M_s pode também resultar na formação da fase produto, ainda que a temperatura seja elevada para a ocorrência da reação espontânea. A temperatura mais elevada na qual a martensita pode ser formada sob tensão é chamada M_d . Em geral, a reação reversa pode ser favorecida da mesma forma e uma tensão adequada induzirá a transformação abaixo da temperatura (A_s) na qual ela começa espontaneamente.

Se a matriz é laminada a frio em um intervalo de temperatura no qual esta fase é estável, por exemplo, em temperaturas suficientemente acima de M_s , a deformação resultante frequentemente inibirá a transformação. A menos que a temperatura de deformação não seja

suficientemente elevada para permitir um auto-alívio das tensões, a temperatura M_s será diminuída e a fração transformada encontrada em qualquer temperatura reduzida.

(5) Composição, volume atômico e forma da nova fase.

Em uma reação martensítica, cada cristal transforma-se em um novo cristal de mesma composição química. Variações de volume são frequentes, embora não invariavelmente, pequenas e, em alguns casos, são zero, dentro dos limites do erro experimental. Os cristais da martensita são geralmente placas planas que se tornam cada vez mais finas à medida que se aproxima de suas extremidades, e, também têm uma seção transversal lenticular. Existem exceções em certas transformações simples, nas quais placas de lados paralelos são formadas. Essas placas são orientadas em relação à rede da matriz; o plano da rede no qual elas são formadas é conhecido como plano de hábito. Em algumas transformações também é possível, como mencionado acima, transformar um monocristal da fase matriz para um monocristal da fase martensítica pela migração de uma interface de um lado do cristal para o outro. Esta interface liga-se ao longo do plano de hábito.

(6) Relações de orientação.

Nas transformações martensíticas há sempre uma relação definida entre a orientação da estrutura da matriz e aquela da nova fase. A partir do plano de hábito é possível encontrar todas as variantes cristalograficamente equivalentes desta relação, sob condições adequadas. Uma placa simples de martensita pode ser um monocristal ou pode conter duas orientações “germinada”. Em último caso, as orientações das placas gêmeas em relação à matriz não são necessariamente equivalentes.

(7) Estabilização.

Os efeitos produzidos pela laminação a frio da estrutura da fase matriz, que já foram discutidos anteriormente, provocam uma inibição da reação martensítica. Neste caso, a reação também pode ser inibida de outra forma. Se o material é resfriado até uma dada temperatura no intervalo de transformação, mantida lá por um certo período de tempo e então novamente resfriado, a transformação não começa imediatamente. Em todas as temperaturas subsequentes a fração será menor que aquela produzida pelo resfriamento direto para uma

dada temperatura abaixo de M_f . Este fenômeno é conhecido como estabilização. O grau de estabilização aumenta com o tempo de permanência em uma dada temperatura. Variações leves da fração transformada com razão de resfriamento também são atribuídas à estabilização. Até o momento não existe na literatura uma concordância a respeito da natureza e o mecanismo da estabilização^{7;8}.

1.6 Sistema Cu-Al

Na região rica em cobre do sistema Cu-Al a fase β de alta temperatura e estrutura bcc passa por uma transformação eutetóide no resfriamento lento, produzindo a fase complexa ($\alpha + \gamma_1$) a 565 °C e 11,8%Al (m/m) ou 24 at.%Al. A fase α tem estrutura fcc enquanto a fase γ_1 tem uma estrutura bcc complexa, semelhante àquela do latão γ . No resfriamento fora do equilíbrio a fase β passa por uma reação de ordenamento, geralmente indicada por $\beta \rightarrow \beta_1$, abaixo da temperatura eutetóide. A fase ordenada β_1 tem estrutura do tipo DO_3 semelhante ao Fe_3Al e a temperatura de ordenamento é função da composição. Quando mantida isotermicamente ou sob resfriamento lento contínuo, a fase ordenada β_1 passa para a estrutura lamelar eutetóide. A existência de uma reação interveniente de ordenamento tem uma influência profunda na morfologia, na cinética e no mecanismo da reação eutetóide. Para ilustrar essa influência, na concentração de 12,4 %Al (m/m) (25 at.%Al) e correspondente ao Cu_3Al , a temperatura de ordenamento fica em torno de 525 °C. Entretanto, abaixo dessa temperatura, a reação de ordenamento ocorre progressivamente e a fase ordenada β_1 se decompõe na fase mista ($\alpha + \gamma_1$), mas a velocidade da reação também diminui progressivamente e o espaçamento interlamelar aumenta ao invés de decrescer com a diminuição da temperatura da reação⁶. Isto ocorre provavelmente devido às difusividades decrescentes na fase matriz ordenada β_1 e ao decréscimo na energia livre disponível para a reação. Como a fase ordenada β_1 tem uma existência apenas momentânea, não é possível nenhuma medida experimental relativa a ela e uma abordagem teórica baseada na estabilidade da rede é então empregada.

No resfriamento rápido a partir de uma temperatura elevada, a fase β passa por uma transformação martensítica e como a reação ordem-desordem não pode ser suprimida mesmo para um resfriamento bastante rápido, a fase martensítica resultante herda o arranjo ordenado da fase matriz β_1 ⁶.

No resfriamento lento a partir de altas temperaturas, como já foi dito, a fase β passa por uma transformação eutetóide $\beta \leftrightarrow (\alpha + \gamma_1)$. A fase α , solução sólida de alumínio e cobre, em temperaturas abaixo de 340°C forma a fase ordenada α_2 ⁹. Essas transformações são reversíveis durante o reaquecimento, e a sequência das transformações é então $(\alpha_2 + \gamma_1) \leftrightarrow (\alpha + \gamma_1) \leftrightarrow \beta$. As ligas nas quais a fase β bcc, de altas temperaturas, é transformada em martensita durante a têmpera, têm sido objeto de várias pesquisas¹⁰⁻²². Isto é devido ao fato desses sistemas com transformações martensíticas possuírem propriedades mecânicas associadas com a recuperação da forma, tais como “pseudoelasticidade” e o “efeito memória de forma”²³. Ligas de cobre e alumínio com concentração entre 9 e 14%Al (m/m), estão entre aquelas que apresentam as transformações martensíticas no resfriamento rápido a partir de altas temperaturas. Quando submetida a têmpera a partir de altas temperaturas, a fase β , em ligas contendo mais que $\sim 11\%Al$ (m/m), primeiro ordena-se passando para a fase β_1 e então passa por uma transformação martensítica onde, dependendo da composição, pode-se obter os seguintes tipos de martensita: β_1' , $(\beta_1' + \gamma')$ ou γ' . Também se observa que em ligas com menos de $\sim 11\%Al$ (m/m) a fase β passa para uma estrutura do tipo martensítica desordenada β' fcc^{24;25}. Essas transformações são reversíveis durante o reaquecimento rápido, isto é $\beta_1' \leftrightarrow \beta_1 \leftrightarrow \beta$; entretanto se a fase martensítica, por exemplo a tipo β_1' , for lentamente aquecida esta transforma-se em β_1 e depois na mistura eutetóide e a sequência de transformações é então $\beta_1' \leftrightarrow \beta_1 \leftrightarrow (\alpha + \gamma_1) \leftrightarrow \beta$, sendo que uma parte remanescente da fase β_1 será desordenada antes que ocorra a reação eutetóide²⁶. A adição de um terceiro elemento às ligas que apresentam a fase martensítica pode aumentar a estabilidade desta fase, contribuindo para o aumento do intervalo onde é estabelecido o “efeito memória de forma”, caso este venha a ocorrer^{22;26;27}.

A fase martensítica de ligas à base de cobre frequentemente exhibe efeitos pronunciados durante o envelhecimento, tais como o efeito de estabilização da martensita e o efeito “rubber-like”. O fenômeno de estabilização da martensita é, em geral, adverso do ponto de vista de aplicação tecnológica das ligas, uma vez que ele introduz variações dependentes do tempo. Este fenômeno se caracteriza por um aumento da temperatura de retransformação da martensita após envelhecimento por várias horas. Dados da literatura apontam como causa principal deste efeito o rearranjo atômico difusional na martensita, que modifica a estrutura ordenada e reduz sua energia livre em relação à fase matriz^{28;29}.

A redistribuição atômica na martensita, durante o envelhecimento, produz mudanças não apenas na sua estabilidade com relação à fase matriz de altas temperaturas, mas também

na orientação entre variantes diferentes da mesma rede martensítica, quando uma é transformada em outra pela aplicação de tensões e retransformada após o alívio dessas tensões. Isto é chamado de ferroelasticidade, popularmente conhecida como comportamento “rubber-like”³⁰.

1.7 Sistema Cu-Al-Ag

As ligas do sistema Cu-Al-Ag apresentam, em um amplo intervalo de composições, as mesmas fases existentes em ligas binárias do sistema Cu-Al, não sendo observadas fases ternárias intermediárias^{31;32;33}. Entretanto, as fases das ligas ternárias mostram algumas características e intervalos de estabilidade diferentes daqueles observados nas fases das ligas binárias. O sistema ternário Cu-Al-Ag, na região Cu-Ag fornece uma oportunidade pouco comum de se estudar os efeitos eletrônicos e de tamanho e sua influência na presença e estabilidade de algumas fases metálicas. A falha de miscibilidade Cu-Ag, entre as duas soluções sólidas terminais, é atribuída à excessiva disparidade de tamanho entre os átomos de Cu e Ag, ao passo que o sistema Al-Ag corresponde a um exemplo de fator de tamanho bastante pequeno. Considerando as características dos sistemas binários envolvidos, as relações de equilíbrio de fases no sistema ternário cobre-prata-alumínio serão influenciadas por uma situação na qual o efeito de tamanho deve aumentar ao longo das linhas de concentração eletrônica constante, conforme o cobre vai sendo substituído pela prata, e deve diminuir na medida em que tanto o cobre quanto a prata são substituídos pelo alumínio, para concentrações que se afastem do lado binário cobre-prata³⁴.

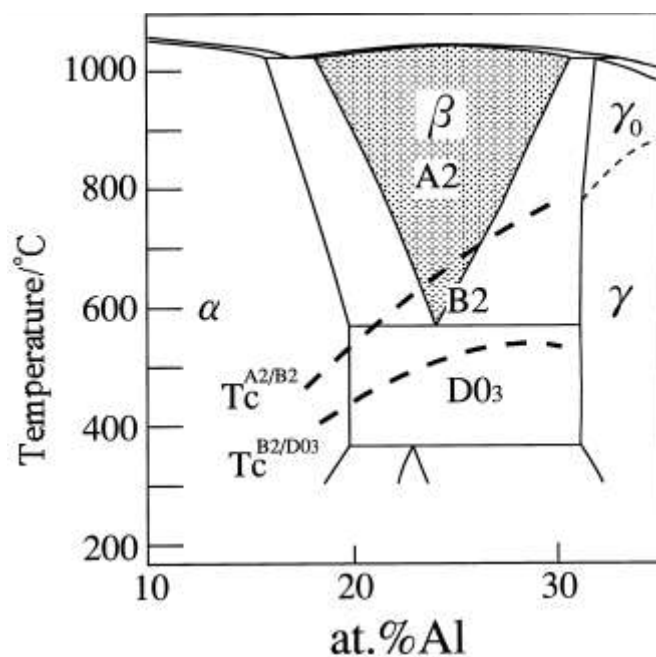
As ligas metálicas à base de cobre, contendo alumínio e prata, apresentam interesse tecnológico já que a adição destes elementos pode melhorar algumas propriedades do cobre, tais como resistência mecânica e às vezes resistência à corrosão. Em função de suas propriedades, as ligas de Cu-Al-Ag também têm interesse, por exemplo, na indústria eletro-eletrônica, 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. Algumas composições destas ligas podem apresentar o efeito memória de forma³⁴.

1.8 Sistema Cu-Al-Mn

O equilíbrio de fases no sistema binário Cu-Al tem sido bastante estudado porque esse é um dos sistemas fundamentais que constituem as ligas ternárias à base de cobre que apresentam o efeito memória de forma. Neste sistema, como já citado, a fase β com estrutura A2 bcc passa por uma transição ordem-desordem em dois estágios: A2 (Cu bcc desordenada) $\rightarrow$ B2 (CuAl) $\rightarrow$ DO₃ (Cu₃Al)³⁵, como mostrado na figura 1.

A fase β bcc também exibe uma transformação martensítica. Adições de Mn às ligas binárias de Cu-Al estabilizam a fase β bcc e ampliam o intervalo da região monofásica. A região de composição da fase de Heusler metaestável ferromagnética Cu₂AlMn, com estrutura L2₁ e propriedades magnéticas características está localizada dentro do intervalo de composições da região monofásica β . A figura 2 mostra as seções isotérmicas obtidas nas temperaturas de 850 e 20°C³⁶, nestas isotermas é possível observar as fases de equilíbrio em cada temperatura supracitada³⁶. As fases estáveis correspondentes nesta região de composição e para temperaturas abaixo de 400 °C são Cu₃Mn₂Al, γ (do tipo latão- γ) e β -Mn, mas não a fase β , como pode-se observar na isoterma a 20°C.

Figura 1 - Trecho do diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al mostrando as temperaturas de transição ordem-desordem A2 $\rightarrow$ B2 e B2 $\rightarrow$ DO₃³⁵.

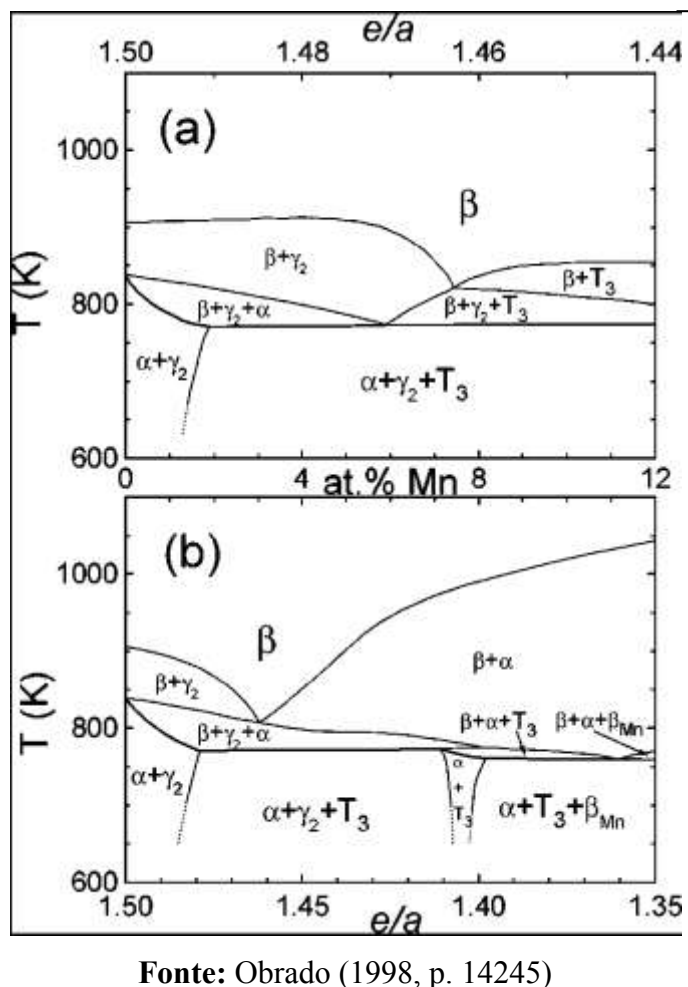


Fonte: Kainuna (1998, p. 191)

ordenamento ou sem ordenamento nenhum exibe uma transformação martensítica termoelástica com efeitos memória de forma e pseudo-elástico, o que renovou o interesse nesse grupo de ligas à base de cobre como novos materiais dúcteis com o efeito memória de forma. Além do efeito memória de forma, as ligas β do sistema Cu-Al-Mn também exibem diversas outras características que são interessantes do ponto de vista da estabilidade das fases e das propriedades magnéticas. Elas apresentam uma transição ordem-desordem em dois estágios A2 – B2 – L2₁ que ocorre em um amplo intervalo de composições da fase β e uma falha (“gap”) de miscibilidade ao longo da região pseudo-binária Cu₃Al – Cu₂AlMn da região monofásica L2₁, no intervalo de temperaturas abaixo de 400 °C. O ferromagnetismo da fase L2₁ resulta do ordenamento atômico dos átomos de Mn, e as propriedades magnéticas como o momento de saturação magnética dependem do grau de ordem dos átomos de Mn. Recentemente foi observado que a reação de decomposição das fases DO₃ + L2₁ em fitas obtidas pelo processo de “melt spun” apresentam magneto-resistência gigante (GMR)³⁵.

As ligas à base de cobre, como a maioria das ligas à base de metais nobres, são compostos do tipo elétron ou de Hume-Rothery. Nesses sistemas, a estabilidade das fases em diferentes temperaturas e composições depende, essencialmente, do número médio de elétrons de condução por átomo (razão e/a). Para uma razão e/a em torno de 1,5 essas ligas cristalizam, em altas temperaturas, na fase β com estrutura bcc. Por razões cinéticas, esta fase β pode ser retida abaixo do seu limite de estabilidade por resfriamento rápido. Durante o resfriamento, a fase β metaestável ordena e, para certas composições, a temperaturas mais baixas, passa por uma transição estrutural de primeira ordem, não-difusiva, para uma estrutura de empacotamento mais compacto, a transformação martensítica. A adição de Mn ao sistema Cu-Al confere a este sistema algumas propriedades interessantes. A presença do Mn aumenta a estabilidade da fase β bcc em relação à decomposição difusional e retarda esta decomposição quando a fase β torna-se metaestável, o que permite que propriedades mais adequadas, associadas ao efeito memória de forma, sejam obtidas. Segundo o diagrama de fases em equilíbrio do sistema Cu-Al-Mn, considerando o intervalo de composições entre 22,8 e 24,7 at.%Al e 0 e 9 at.%Mn, que corresponde à linha Cu₃Al → Mn, e o intervalo entre 18,7 e 21,9 at.%Al e 5,3 a 10,8 at.%Mn, que corresponde à linha Cu₃Al → Cu₃Mn₂, figura 3, pode-se observar que, em relação a composições próximas à linha Cu₃Al → Mn, a fase desordenada β (com estrutura A2 ou bcc, grupo espacial Im3m) é a estrutura de equilíbrio para temperaturas elevadas. Para temperaturas mais baixas as fases de equilíbrio são α -Cu, T₃-Cu₃Mn₂Al, γ_2 (Al₄Cu₉) e β -Mn.

Figura 3 - Trecho do diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al-Mn: a) em relação à linha $\text{Cu}_3\text{Al} \rightarrow \text{Mn}$; b) em relação à linha $\text{Cu}_3\text{Al} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Mn}_2$.³⁷



Fonte: Obrado (1998, p. 14245)

Quando a fase metaestável β bcc desordenada é retida no resfriamento, ela passa por duas transições de ordem sucessivas. Na primeira transição ocorre o ordenamento dos vizinhos mais próximos e aparece a fase β_2 , com estrutura ordenada B2 e grupo espacial Pm3m. Na segunda transição, os vizinhos seguintes mais próximos se ordenam e, dependendo da composição, a fase resultante é uma solução sólida baseada na estrutura DO_3 do Cu_3Al (fase β_1) ou a liga de Heusler Cu_2AlMn com estrutura L_{21} (fase β_3), ambas com grupo espacial Fm3m. Para temperaturas abaixo de 600 K, pode ocorrer uma decomposição espinodal entre a fase não-magnética rica em Cu_3Al e a fase rica em Cu_2AlMn , que se ordena ferromagneticamente. A cinética deste processo é lenta e a decomposição é evitada com taxas específicas de resfriamento. Alguns autores³⁷ associaram a esta decomposição espinodal um efeito de super-paramagnetismo a baixas temperaturas. A temperatura em que ocorre a transformação martensítica é fortemente dependente da concentração. Duas formas diferentes de martensita foram reportadas na literatura para o sistema Cu-Al-Mn, a fase γ' , com

seqüência de empilhamento 2H e que é formada quando a razão e/a é maior do que o valor de e/a para o ponto eutetóide no diagrama de equilíbrio, que é 1,46 (ver fig. 3). Se e/a for menor que o valor do ponto eutetóide, é formada a fase β' , que tem seqüência de empilhamento 18R se a fase matriz for ordenada com estrutura DO_3 ou $L2_1$, ou 9R se a fase matriz for B2 ordenada ou desordenada³⁷.

As ligas à base de Cu que apresentam o efeito memória de forma, como Cu-Al e Cu-Zn, são bastante interessantes para aplicações práticas, devido a seu baixo custo e porque apresentam melhor super-elasticidade, quando comparadas com outras ligas com efeito memória de forma. As ligas com memória de forma do sistema Cu-Al-Mn com baixa concentração de Al são bastante dúcteis e apresentam boa resistência mecânica. As temperaturas críticas para os dois tipos de transição ordem-desordem, $A2 \rightarrow B2$ e $B2 \rightarrow L2_1$, são bastante dependentes da concentração de Al. O aumento na ductibilidade em ligas de Cu-Al-Mn com efeito memória de forma é atribuído a um decréscimo no grau de ordenamento da fase matriz $L2_1$. Para composições acima de 16 at.%Al a fase $L2_1$ transforma-se martensiticamente para a estrutura 6M, enquanto que para composições abaixo de 16at.%Al o ordenamento da estrutura A_2 para $L2_1$ é suprimido por têmpera e a transformação martensítica da estrutura A_2 para 2M ($A1$ fcc, desordenada) ocorre a baixas temperaturas. Outra característica interessante das ligas de Cu-Al-Mn é a possibilidade de se obter endurecimento por envelhecimento da fase β , onde valores de dureza Vickers acima de 350 Hv podem ser obtidos por envelhecimento a 573 K, embora o efeito memória de forma seja completamente perdido. Portanto, existe a possibilidade de que a resistência mecânica de ligas do sistema Cu-Al-Mn com efeito memória de forma seja aumentada por um tratamento de envelhecimento adequado sem uma perda significativa da super-elasticidade. Entretanto, os efeitos do envelhecimento sobre a transformação martensítica ainda não estão bem esclarecidos. Resultados obtidos para uma liga $Cu_{71,9}Al_{16,6}Mn_{9,3}Ni_2B_{0,2}$ (at.%) mostraram um aumento na dureza da liga com o envelhecimento no intervalo 473-573 K, que levou à transformação bainítica. O aumento na dureza foi devido à formação de finas placas de bainita com estrutura monoclinica 6M no estágio inicial do envelhecimento, passando para a estrutura fcc desordenada no envelhecimento posterior. A cinética da transformação bainítica foi descrita pela equação de Austin-Rickett, com energia de ativação em torno de 60 kJmol^{-1} , aproximadamente igual à obtida para a liga Cu-Zn-Al com elevado grau de ordenamento na fase β . As temperaturas de transformação martensítica diminuíram com o progresso da transição bainítica, o que foi associada principalmente com a variação de composição da fase β por difusão atômica³⁸.

As ligas de Cu-Al-Mn apresentam boa recuperação pelo efeito memória de forma e boa super-elasticidade. Porém, para algumas aplicações práticas como dispositivos controladores de sistemas (“actuators”) ou como componentes automotivos, é necessário que se consiga uma melhoria nessas propriedades, para que se obtenha temperaturas mais elevadas de transformação combinadas com um bom efeito memória de forma e super-elasticidade. Estudos recentes em ligas com efeito memória de forma dos sistemas Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al e Ni-Al mostraram que adições de pequenas quantidades de outros elementos de liga têm um efeito predominante nas características de memória de forma dessas ligas. Não existem muitos trabalhos sobre o efeito de elementos quaternários nas características de memória de forma das ligas do sistema Cu-Al-Mn. O limite de solubilidade dos elementos de liga no cobre varia com a temperatura e, dependendo da solubilidade desses elementos na matriz, diferentes soluções sólidas ou compostos intermetálicos são formados. Os elementos Zn e Ni tem boa solubilidade no cobre, formando soluções sólidas em um amplo intervalo de composições. A solubilidade dos elementos Fe, Sn, Pb, Ti e Cr no cobre varia de 1 a 15% (m/m) em altas temperaturas, enquanto diminui até quase zero na temperatura ambiente e esta variação na solubilidade leva à formação de compostos intermetálicos. A formação desses compostos muda a composição da liga-mãe Cu-Al-Mn, levando a uma mudança nas temperaturas de transformação da liga. Assim, as temperaturas de transformação da liga ternária mudam com a variação das adições quaternárias. Para uma liga Cu-12,5%Al-5%Mn, os elementos Zn e Ni são completamente solúveis no cobre, formando solução sólida e aumentam as temperaturas de transformação devido a um endurecimento por solução sólida. Os elementos Fe, Cr, Ti, Si e Mg diminuem as temperaturas de transformação (a temperatura M_s diminui em torno de 15°C) devido à formação de finas partículas de precipitado, que modificam a composição da matriz. O elemento Pb tem um efeito nocivo, uma vez que forma grandes quantidades de precipitado e assim dificulta a transformação. A adição dos elementos Zn, Ni, Fe, Cr e Ti aumenta e recuperação de deformação pelo efeito memória de forma entre 4 e 6%, devido ao endurecimento por precipitação ou por solução sólida na fase matriz. A super-elasticidade em ligas de Cu-Al-Mn com efeito memória de forma diminui em torno de 2-3% porque, devido ao endurecimento por precipitação ou por solução sólida na fase matriz, é necessária uma tensão mais alta para induzir a transição martensítica, o que diminui a super-elasticidade³⁹.

Para uma liga $\text{Cu}_{73}\text{Al}_{17}\text{Mn}_{10}$ (at.%), foi observado que a temperatura M_s pode ser aumentada com pequenas adições de Zn, Au e Si e diminuída com adições de Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Ag e Sn. A possibilidade de trabalho a frio nessas ligas é diminuída pela adição de Ti, Cr, Co, Si e Sn, os quais induzem tanto a precipitação de uma segunda fase na matriz quanto

aumentam o grau de ordenamento da fase matriz. As propriedades associadas ao efeito memória de forma podem ser melhoradas com adições de Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Au e Zn⁴⁰.

Medidas de variação da resistividade elétrica com a temperatura têm sido utilizadas para estudar a cinética da separação de fases e sua influência nas transformações martensíticas. Nos intervalos de temperatura em que a amostra não passa por nenhuma mudança estrutural, a resistividade elétrica exibe o comportamento metálico conhecido de variação linear com a temperatura. Por outro lado, quando ocorre uma transição de fase, como uma separação de fases (precipitação de fases em equilíbrio ou decomposição espinodal) ou ainda uma transição ordem-desordem, a resistência desvia de seu comportamento linear. A determinação da temperatura na qual ocorre esse desvio fornece uma estimativa confiável da temperatura de transição, ou da temperatura do início da decomposição. No caso do sistema Cu-Al-Mn, a separação entre a fase DO₃ pobre em Mn e a fase L2₁ rica em Mn produz um decréscimo no valor da resistividade elétrica, e essa redução aumenta com o aumento do grau de decomposição. A origem deste decréscimo está no fato da fase L2₁ ser magneticamente ordenada e, portanto tem uma resistividade mais baixa que a fase homogênea inicial. Além disso, a distribuição ao acaso dos átomos de Mn na fase DO₃ pode agir como impurezas de espalhamento e conseqüentemente uma redução no teor de Mn desta fase também contribui para a diminuição da resistividade elétrica da amostra, devido à separação das fases. A medida de uma grandeza física como a resistência elétrica, que depende da concentração das fases produto, também é um método adequado para determinação dos parâmetros que descrevem a cinética de uma reação de decomposição⁴¹.

1.9 Análise da cinética isotérmica das transformações de fase

Diversos modelos foram propostos para descrever a cinética das transformações isotérmicas em sistemas sólidos, e dentre eles podemos citar o modelo de Jonhson-Mehl-Avrami⁴², o de Austin-Rickett⁴³, o da lei do tempo para o crescimento normal de grãos^{44;45} e a função cinética para reações homogênea^{46;47}. 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^{48;49}. A velocidade da transformação é baixa no início, aumenta até um máximo e depois decresce até zero, devido aos efeitos da interferência mútua. As diferentes funções cinéticas mencionadas podem ser obtidas introduzindo-se diferentes fatores de interação mútua, que se relacionam com a diminuição da velocidade da reação devido a essa interação.

Para a análise da cinética de transformações de fase, a variação de uma propriedade física P do material investigado, como dureza, resistividade elétrica ou entalpia, é registrada em função do tempo e da temperatura. A fração transformada y pode ser definida como^{50;51}.

$$y = \frac{[P(t) - P_i]}{[P_f - P_i]} \quad (1)$$

onde P_i e P_f correspondem, respectivamente, ao valor da propriedade física no início e no final da transformação. Em geral, os estados de referência P_i e P_f dependem da temperatura.

Entretanto, a diferença $P_f - P_i$ pode ser tomada como aproximadamente constante, no intervalo de temperaturas considerado experimentalmente. A equação de Jonhson-Mehl-Avrami (JMA) e a equação de Austin-Rickett (AR), as mais usadas para descrever as transformações isotérmicas no estado sólido, são escritas como:

$$\frac{dy}{dt} = kn(1-y)(kt)^{n-1} \quad (\text{JMA}) \quad (2)$$

$$\frac{dy}{dt} = kn(1-y)^2(kt)^{n-1} \quad (\text{AR}) \quad (3)$$

o expoente n é um parâmetro que depende do mecanismo de nucleação e do processo de crescimento⁵² e a constante de velocidade k é uma constante de proporcionalidade que relaciona a velocidade e concentração. Tem valor constante a uma dada temperatura e varia com a temperatura. O termo relacionado com a parte não-transformada, $(1 - y)$ ou $(1 - y)^2$, inclui um fator de interação mútua igual a 1 ou 2, que é comumente usado para corrigir alguns efeitos como a diminuição da quantidade de soluto na matriz não-transformada, devida ao crescimento competitivo dos produtos da reação, a colisão direta de dois produtos da reação ou a exaustão dos sítios de nucleação⁴⁹.

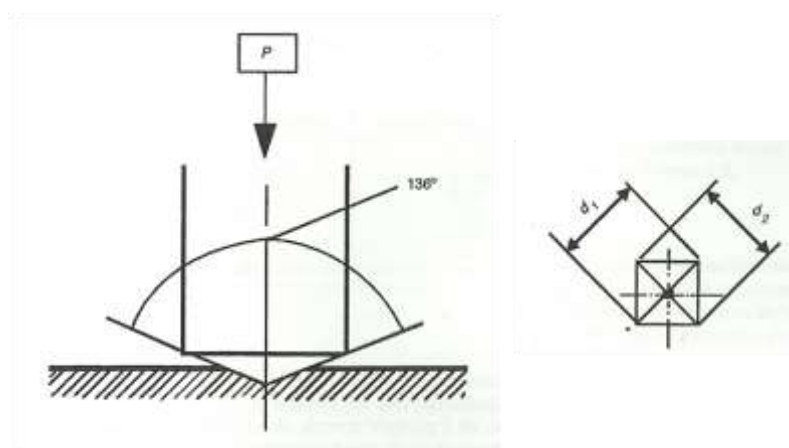
1.10 Medidas de dureza como ferramenta no estudo da cinética isotérmica das transformações de fase

A dureza, embora não seja uma propriedade fundamental, pode ser considerada como um efeito resultante de diversas propriedades de metais e ligas metálicas e parece estar intimamente relacionada com a resistência nominal à deformação. As medidas de dureza

constituem um método não-destrutivo bastante útil para se testar a resistência de um material à deformação e também a eficácia de diversos tratamentos metalúrgicos, como tratamentos térmicos, endurecimento por deformação e outros⁵³.

A dureza pode ser definida como a resistência de uma superfície a entalhes localizados, feitos por um entalhador-padrão sob condições padronizadas. Quanto menor for o entalhe feito sob essas condições, maior será a dureza do material. Existem vários testes de medida de dureza, com condições específicas, nos quais a dureza obtida para um metal, embora empírica, pode ser comparada diretamente para vários materiais, com base na resistência relativa à deformação. Dentre estes testes destacam-se os testes de Brinell, da pirâmide de diamante de Vickers e o de Rockwell. Existe grande interesse na medida da dureza de componentes bastante pequenos ou mesmo de fases individuais em uma microestrutura. Esta medida é chamada de microdureza e 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 $\theta = 136^\circ$. O esquema representativo da pirâmide de diamante de Vickers é mostrado na figura 4. 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 relação abaixo, fornecem um número que corresponde à dureza Vickers (H_v)⁵³⁻⁵⁶.

Figura 4 - Esquema representativo do método Vickers⁵⁶.



Fonte: Garcia (2000, p. 65)

$$H_v = \frac{2P \sin \frac{\theta}{2}}{d^2} \quad (4)$$

A cinética isotérmica de uma grande variedade de reações no estado sólido, como citado no item 1.5, pode ser descrita por uma função da forma geral dada pela equação $dy/dt = k^n t^{n-1} (1 - y)$, onde $y(t)$ é a fração transformada, 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 influência direta de domínios vizinhos nucleados. O fator $(1 - y)$ pode ser visto como uma compensação ao retardo na velocidade de reação, causado por essa influência direta. Admitindo-se k e n como constantes independentes de y e t , a integração da equação geral fornece $\ln (1 / 1-y) = (kt)^n$. Esta equação fornece uma curva sigmoideal e uma forma equivalente desta equação é $y = 1 - \exp (- kt)^n$, que é conhecida como equação de Johnson-Mehl-Avrami⁵⁷.

No estudo da cinética das transformações de fase no estado sólido, é complicado trabalhar diretamente com valores da velocidade de transformação, já que seria necessária a determinação dos valores da composição dos reagentes e dos produtos em cada instante. Na prática, o que se faz é estudar a variação de alguma propriedade física do material com o tempo e tentar ajustar essa variação a algum modelo cinético empírico. Considerando a microdureza H como a propriedade física que varia com o tempo, a equação de Johnson-Mehl-Avrami pode ser escrita na forma:

$$\frac{H_{(t)} - H_o}{H_\infty - H_o} = \exp[-(kt)^n], \text{ ou } H_{(t)} = H_i + (H_\infty - H_i) \exp[-(kt)^n] \quad (5)$$

onde H_i representa a dureza na parte inicial da curva, período em que a dureza permanece constante e que é chamado de período de indução ou de incubação, e H_∞ representa a dureza no equilíbrio, após o término da reação, ou seja, $H_{(t)} = H_\infty$ representa uma assíntota horizontal que limita os valores da dureza do material. Com algumas exceções notáveis, as velocidades de reação crescem rapidamente com o aumento da temperatura e, desde que o intervalo de temperatura não seja muito grande, a dependência com a temperatura da maioria das reações obedece a uma equação do tipo da equação de Arrhenius, ou seja, existe uma relação linear entre o logaritmo da constante de velocidade k e o inverso da temperatura absoluta. Nessas circunstâncias, é possível definir uma energia de ativação empírica E_a e um fator de frequência A_a pela equação

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (6)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta⁷.

2. OBJETIVOS

Objetivo Principal

Estudar as reações que ocorrem no sistema quaternário Cu-Al-Ag-Mn, na região rica em cobre e no início do intervalo de existência da transformação eutetóide

Outros objetivos

- a) Estudar a interação Ag-Mn no sistema Cu-Al e sua influência nas propriedades do sistema quaternário.
- b) estudar a transformação martensítica no sistema Cu-Al-Ag-Mn.
- c) Estudar as reações que ocorrem nas ligas Cu-9%Al com adições de 3, 4 e 5%Ag e 4, 6 e 8%Mn (m/m)
- d) Estudar a cinética de decomposição eutetóide e de precipitação bainítica nas ligas do sistema Cu-Al-Ag-Mn utilizando curvas de DSC e medidas de variação da microdureza com a temperatura e o tempo de envelhecimento.

3. METODOLOGIA

As ligas Cu-9%Al-4%Mn, Cu-9%Al-4%Mn-3%Ag, Cu-9%Al-4%Mn-4%Ag, Cu-9%Al-4%Mn-5%Ag, Cu-9%Al-6%Mn, Cu-9%Al-6%Mn-3%Ag, Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag, Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag, Cu-9%Al-8%Mn, Cu-9%Al-8%Mn-3%Ag, Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag e Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag foram preparadas em um forno a arco marca Johanna Otto modelo Arc Melting D72379 com equipamento de vácuo acoplado, do Laboratório de Materiais Amorfos e Nanocristalinos do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) mostrado na figura 5.

Foram utilizados como material de partida Cu com pureza de 99,99%, Al com pureza de 99,97%, Mn com pureza de 99,95% e Ag com pureza de 99,98%. Antes da fusão os materiais foram submetidos à decapagem química e pesagem em balança analítica com aproximação de quatro casas decimais. Os metais a serem fundidos foram colocados na base de cobre, refrigerada com água, por ordem de densidade, com os mais densos por cima, para melhor homogeneização da liga.

Antes do início da fusão das ligas, o arco foi aberto sobre uma liga de titânio, chamada de “getter”, para que o oxigênio presente na atmosfera da câmara de fusão pudesse ser retido, na forma de óxido de titânio. Em seguida foi obtido vácuo da ordem de 10^{-3} mbar no interior da câmara, com uma bomba de vácuo, e então foi acionada uma bomba turbo molecular, que produz pressão reduzida da ordem de 10^{-5} mbar. Após esse procedimento, foi introduzido argônio até a pressão de 200 mbar, para se obter uma atmosfera não reativa e isenta de gases contaminantes. Esse processo denominado de “lavagem” foi repetido quatro vezes. Depois de concluída a “lavagem”, o Ar foi novamente introduzido na câmara até à pressão de 800 mbar, e então foi iniciado o processo de fusão das ligas, que foi repetido quatro vezes para cada composição.

Os tarugos obtidos na fusão foram aquecidos num forno, EDG 3P com controle de temperatura. O aquecimento das amostras ocorreu no intervalo de temperatura ambiente até a de 850°C, mantida nesta temperatura durante 180 minutos, e então, resfriadas a uma razão constante de $1,0^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, para homogeneização e produção das fases estáveis prevista na seção isotérmica do sistema Cu-Al-Mn, mostrada na figura 2. Os tarugos obtidos foram cortados em discos com cerca de 2,0 mm de espessura, utilizando uma cortadeira de precisão Buehler Isomet. Esses discos foram laminados até a deformação em torno de 10-20%, obtendo-se pequenas placas retangulares com dimensões em torno de 3,0 cm por 1,0 cm.

Essas amostras foram novamente submetidas a recozimento nas mesmas condições supracitadas.

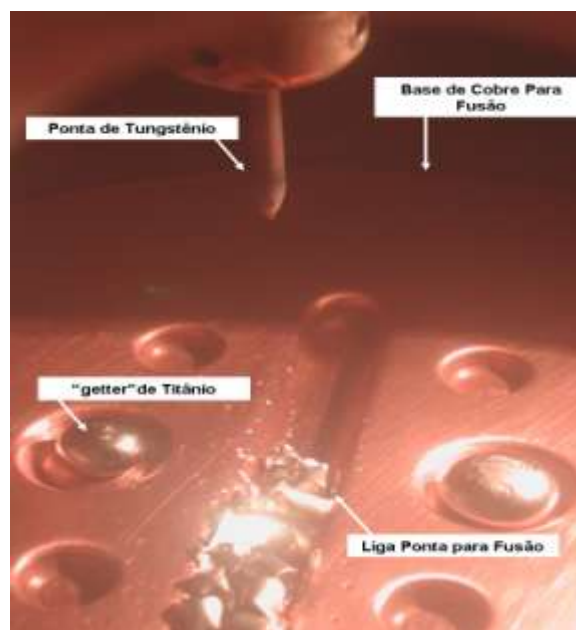
O tratamento térmico de têmpera consiste na inserção das amostras num forno, EDG 3P com controle de temperatura, previamente aquecido à 850°C e mantido nesta temperatura durante 1 hora. Após este período de tempo as ligas foram resfriadas rapidamente em banho de água gelada em torno de 0°C para a produção das fases metaestáveis do sistema Cu-Al-Mn, neste caso, a produção da fase martensítica.

O envelhecimento das amostras consiste numa passagem de um estado metaestável para um estado mais estável, variando o tempo e fixando a temperatura. Este processo será tão rápido quanto maior a temperatura de envelhecimento, se o mesmo for termicamente ativado e as medidas de variação da microdureza com o tempo fornecerão informações sobre a cinética e o mecanismo da reação de decomposição da fase martensítica e de precipitação de fases.

Figura 5 - (a) Forno a arco elétrico voltaico; (b) base de cobre ou cadinho.



(a)



(b)

Fonte: Elaborado pelo autor

Os tratamentos térmicos foram efetuados em um forno EDG 3P, com controle de temperatura. As medidas de variação da microdureza com a temperatura e com o tempo foram efetuadas utilizando-se um microdurímetro digital BUEHLER MICROMET 2003. Cada valor de microdureza medido, corresponde a uma média de dez valores de microdureza realizados.

As fases presentes nas ligas Cu-9%Al com adições de 3, 4 e 5%Ag e 4, 6 e 8%Mn, foram identificados e caracterizados por difratometria de raios X, utilizando-se um difratômetro Siemens D5000, por microscopia óptica, utilizando-se um microscópio metalográfico Leica DMR com estação de captura e análise de imagem com software Leica Qwin e por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um microscópio Philips XL30 FEC equipado com um microanalisador Oxford. As amostras passaram por polimento utilizando-se diversas lixas d'água com diferentes granulometria e uma politriz GRIBDER POLISHER MINIMET 1000 da BUEHLER e um posterior ataque químico⁵⁸ para revelar sua microestrutura, utilizando-se um reagente com 2g de Cr₂O₃, 5 ml de HNO₃ e 3 ml de água destilada. Para o estudo do comportamento térmico foi utilizado um equipamento DSC Q-20 da TA Instruments com um sistema de ar comprimido para resfriamento. A calibração dos pontos de temperatura e da entalpia foi realizada utilizando um padrão de Índio. Foi utilizado um porta-amostra de 5,5 mm de diâmetro por 2,7 mm de profundidade. A célula do DSC foi purgada com gás nitrogênio a uma vazão de 50 mL min⁻¹. A resistência térmica e a capacidade calorífica do DSC foram calibradas em razão de aquecimento de 5,0, 10, 20 e 30°C min⁻¹ entre as temperaturas de 30 e 600°C. A aquisição dos dados foi obtida através de microcomputador acoplado ao DSC e o tratamento dos dados foi realizado utilizando o programa Universal analysis da TA Instruments.

Para os ensaios de resistividade elétrica, as ligas estudadas foram submetidas a recozimento, num forno EDG 3P com controle de temperatura. Em seguida, as amostras foram inseridas num outro forno FTR-1100 da MAITEC o qual está acoplado a um porta-amostras contendo quatro contatos elétricos a base de platina. Nos contatos externos é aplicada uma corrente elétrica e nos contatos internos é medida a variação do potencial (ddp em mV). Acoplado ao porta-amostras, uma fonte de corrente da marca SORENSEN DLM 40-15, com corrente elétrica em torno de 0,10 mA e a ddp em torno de 200 mV, um nanomultímetro da marca KEITHEY 2182 A NANOVOLTMETER foram para ler a diferença de potencial das amostras nas condições supracitadas. Para a realização da medida, as amostras foram inicialmente submetidas a recozimento e, posteriormente, inseridas no porta-amostras no forno de resistividade elétrica. Aqueceu-se a temperatura do forno até 700°C e, então, foram realizadas as medidas de variação da resistividade elétrica durante o resfriamento das amostras, com uma razão de resfriamento média em torno de 5,0°C min⁻¹.

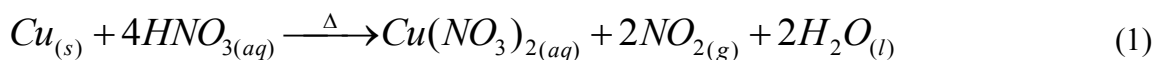
3.1 Análise Química

A análise química foi realizada em duas etapas: a primeira para a determinação de Cu e Ag utilizando os métodos clássicos e em seguida a determinação de Al e Mn utilizando os métodos instrumentais.

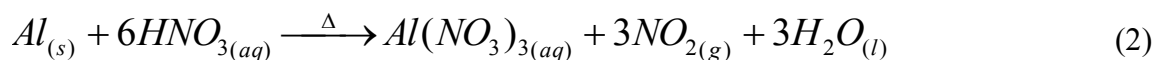
Para a análise química dos elementos Cobre e prata, os seguintes procedimentos foram realizados:

As ligas foram dissolvidas com ácido nítrico (HNO_3). O ácido nítrico é um poderoso agente oxidante e esta é a propriedade mais importante deste ácido, que pode assim agir em soluções concentradas, diluídas ou muito diluídas. Nas soluções concentradas o nitrogênio se reduz principalmente a NO_2 e nas soluções diluídas, principalmente a NO . Nas soluções muito diluídas e diante de metais ativos (zinco, ferro, etc.) o nitrogênio se reduz, principalmente, a NH_3 . Na verdade, o nitrogênio se reduz em qualquer caso a uma mistura de NO_2 , NO , NH_3 , etc., porém nas reações do ácido nítrico com os metais nobres nunca há liberação de hidrogênio. Isto porque o nitrogênio se reduz com maior facilidade que o hidrogênio. Na oxidação dos metais Cu, Al, Mn e Ag, há formação de nitrato do metal e desprendimento de NO ou NO_2 , dependendo da concentração do ácido. Como na digestão das amostras foi usado ácido $\sim 6 \text{ mol L}^{-1}$, neste caso deve ocorrer a formação do nitrato do metal e o desprendimento de NO_2 ⁵⁹.

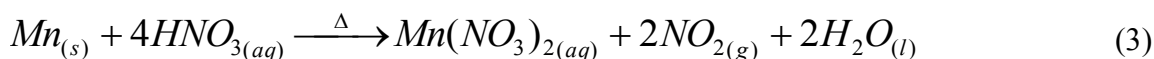
Para o cobre temos:



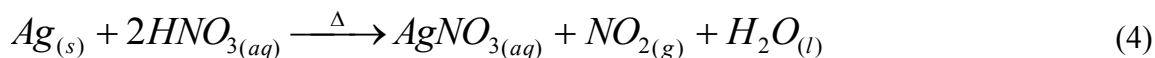
para o alumínio:



Para o manganês:

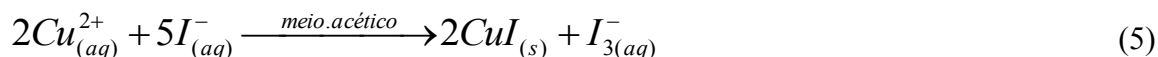


e para a prata:



Então, o cobre, o alumínio, o manganês e a prata se dissolvem como verificado nas reações (1), (2), (3) e (4). O alumínio é passivado ao ataque com ácido nítrico concentrado, mas quando este está diluído e sob aquecimento é dissolvido.

Após a digestão da liga, a prata foi separada por precipitação utilizando HCl diluído, o sistema foi filtrado e então, este precipitado foi mantido numa estufa (120°C) para secagem e posteriormente foi pesado como AgCl. A solução sem prata foi colocada num balão volumétrico de 100,00 mL. Uma alíquota de 10,00 ml desta solução foi para outro balão de 100,00 mL. Num béquer, 10,00 mL da solução diluída foi adicionado 5,0 mL de iodeto de potássio, reação (5), e 5,0 mL de ácido acético. O ácido acético foi adicionado, pois o precipitado de iodeto de potássio é menos solúvel em meio acético. O béquer foi deixado no escuro durante 10 minutos para a reação do iodeto de potássio possa se completar.



Titula-se então o iodo liberado com uma solução-padronizada de tiosulfato de sódio, juntando-se 1 mL de solução de amido (indicador) à amostras, quase no ponto final da titulação (quando a solução contendo o precipitado em suspensão apresentar uma cor amarela bem clara). A titulação deve prosseguir até que a cor azul desapareça e reste somente uma suspensão branca.

Verifica-se que no ponto final da titulação, após a viragem do indicador (amido), a cor volta depois de alguns segundos, requerendo mais uma ou duas gotas da solução de tiosulfato. Por essa razão, para análise de grande precisão recomenda-se adicionar tiocianato de potássio (KSCN) ao meio reagente de modo a formar o composto $CuSCN_{(s)}$ que é menos solúvel que CuI. A formação do precipitado $CuSCN_{(s)}$, menos solúvel que o $CuI_{(s)}$, libera o iodo adsorvido, o qual é então titulado pelo tiosulfato⁶⁰.

Após esta etapa calcula-se o teor de cobre da seguinte forma equação (7):

$$\left(\frac{m_{\text{Cobre}}}{63,55} \right) = M_{Na_2S_2O_3} V \quad (7)$$

Com isso o teor de cobre na liga pode ser determinado. Não foi possível realizar a análise química dos elementos alumínio e manganês, pois os testes mais recomendados são pela titulação com EDTA, mas para isso a determinação destes elementos requer a mesma faixa de pH, o que dificulta e aumenta a interferência entre estes elementos. Por isso a análise química dos elementos alumínio e manganês foi realizada no CCDM da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), utilizando para determinar estes elementos um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente, ICP-OES, modelo VISTA da marca Varian (IT AQ-235 rev003).

As análises químicas dos elementos Cu, Al, Ag e Mn mostraram que a composição química é bastante próxima da composição nominal das amostras.

3.2 Conversão da concentração nominal em massa para a concentração em porcentagem em átomos

Considerando as diferentes formas de apresentar a concentração de uma liga metálica em massa ou em porcentagem em átomos, foi feita a transformação da concentração em massa para concentração em átomos^{2,61}.

A Tabela 1 mostra os valores de % em átomos para a liga Cu-11%Al-4%Ag-6%Mn e a Tabela 2 mostra esses valores para as demais ligas estudadas neste trabalho. Os cálculos foram feitos de forma similar à da liga Cu-11%Al-4%Ag-6%Mn, mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Conversão da concentração em massa (m/m) para % em átomos, considerando 100 g da Liga Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn.

	Cu	Al	Ag	Mn
Massa de cada elemento (g)	81	9	4	6
Átomos de cada elemento	$\frac{81}{63,55}(6,02 \times 10^{23})$	$\frac{9}{26,98}(6,02 \times 10^{23})$	$\frac{4}{107,86}(6,02 \times 10^{23})$	$\frac{6}{54,94}(6,02 \times 10^{23})$
Número de átomos	$(1,27)(6,02 \times 10^{23})$	$(0,33)(6,02 \times 10^{23})$	$(0,037)(6,02 \times 10^{23})$	$(0,11)(6,02 \times 10^{23})$
Total de átomos	$(1,27 + 0,33 + 0,037 + 0,11)(6,02 \times 10^{23}) = (1,75)(6,02 \times 10^{23})$			
% em átomos	$\frac{(1,27)(6,02 \times 10^{23})}{(1,75)(6,02 \times 10^{23})}$	$\frac{(0,33)(6,02 \times 10^{23})}{(1,75)(6,02 \times 10^{23})}$	$\frac{(0,037)(6,02 \times 10^{23})}{(1,75)(6,02 \times 10^{23})}$	$\frac{(0,11)(6,02 \times 10^{23})}{(1,75)(6,02 \times 10^{23})}$
	72,65% em átomos	19,01% em átomos	2,11% em átomos	6,22% em átomos

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 2 - Composição nominal em peso (m/m) e composição nominal em porcentagem em átomos.

Composição nominal (m/m)	Composição em porcentagem em átomos (at.%)			
	Cobre	Alumínio	Prata	Manganês
Cu-9%Al-4%Mn	77,11	18,79	0,00	4,10
Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn	75,27	19,00	1,58	4,15
Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn	74,65	19,07	2,12	4,16
Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn	74,03	19,14	2,66	4,18
Cu-9%Al-6%Mn	75,13	18,74	0,00	6,13
Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn	73,28	18,94	1,58	6,20
Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn	72,65	19,01	2,11	6,22
Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn	72,02	19,08	2,65	6,25
Cu-9%Al-8%Mn	73,16	18,69	0,00	8,16
Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn	71,29	18,89	1,58	8,25
Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn	70,66	18,96	2,11	8,28
Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn	70,02	19,03	2,64	8,31

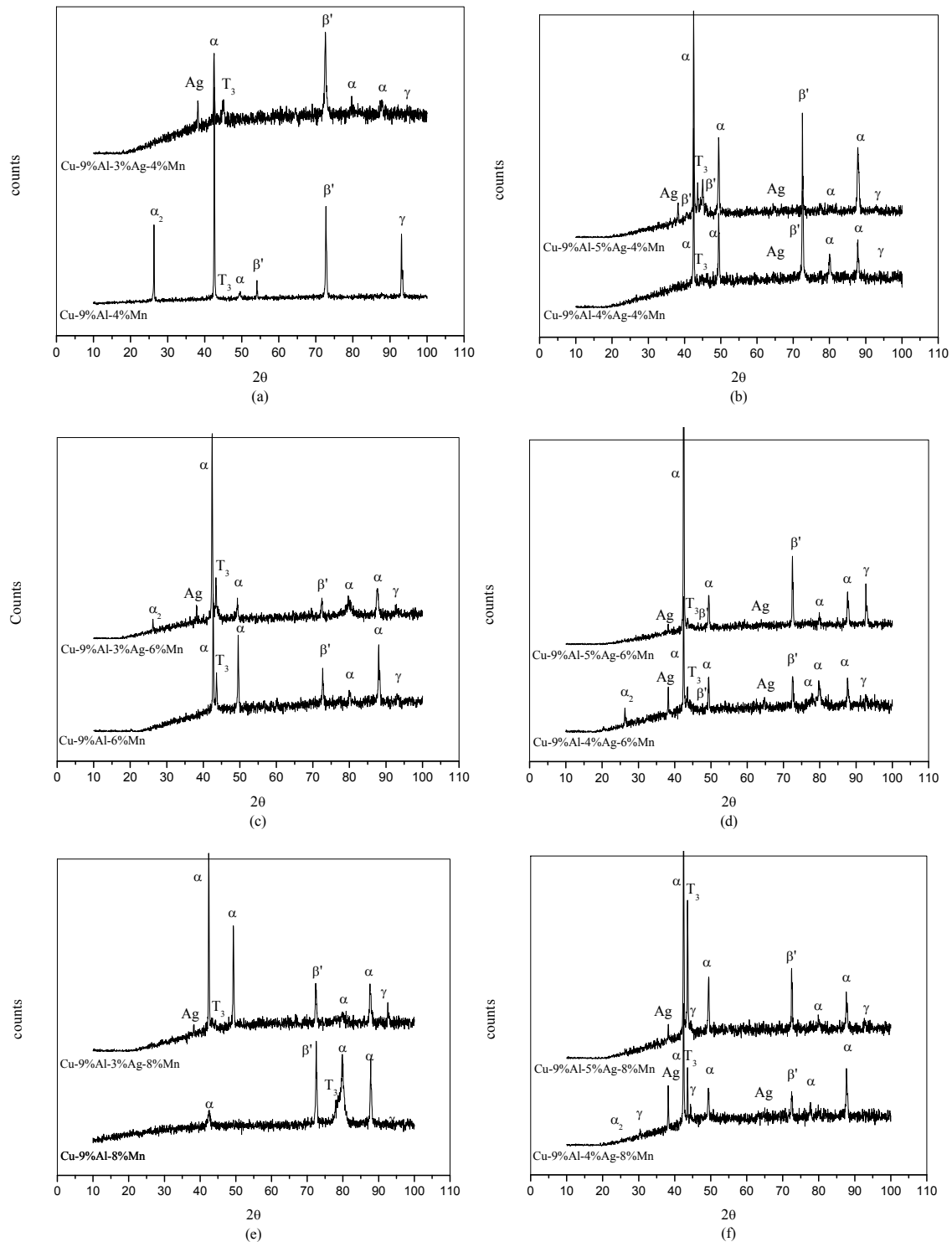
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Efeito das adições de Ag e Mn nas transições estáveis da liga Cu-9%Al

A figura 6 mostra os difratogramas de raios X obtidos para as ligas estudadas submetidas a recozimento. Para a maioria das amostras foram detectados os picos de difração correspondentes às fases α -Cu, γ -Cu₉Al₄, T₃-Cu₃Mn₂Al. Estas fases são as fases estáveis, na temperatura ambiente, para estas composições das ligas estudadas, o que está de acordo com a seção isotérmica a 20°C mostrada na figura 2-b. Além destas fases, foram observadas raias de difração referentes à fase rica em Ag para as ligas contendo prata e raias de difração referentes à fase martensítica (β') que ficou retida durante o resfriamento lento das amostras. Então, este resultado indica que a fase β de alta temperatura não é totalmente decomposta durante o recozimento das amostras. Magdalena et. al.⁶² observaram que para as ligas Cu-11%Al com adições de 6, 8 e 10%Ag a fase β de alta temperatura não se decompõe totalmente no resfriamento lento (1,0 e 0,5°C min⁻¹). Este efeito também foi observado nas ligas deste trabalho.

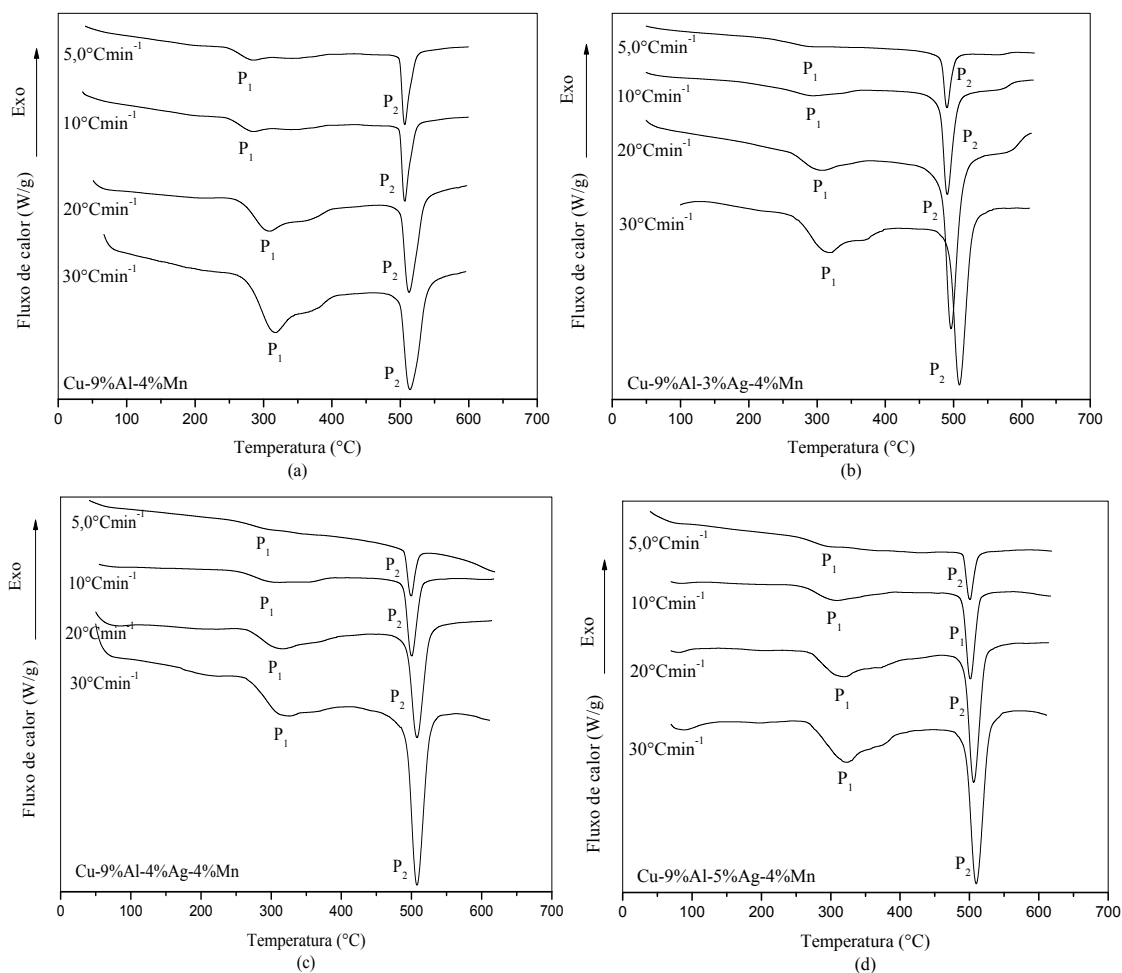
As figuras 7, 8 e 9 mostram as curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) obtidas nas razões de aquecimento iguais a 5,0, 10, 20 e 30°C min⁻¹ para as ligas estudadas inicialmente submetidas a recozimento. As fases presentes no ponto inicial das curvas DSC são: α -Cu, γ -Cu₉Al₄, T₃-Cu₃Mn₂Al^{35-38;40;63;64}, β' e precipitados de Ag, como observado nos difratogramas de raios X mostrados na figura 6. Nas curvas DSC das figuras 7, 8 e 9 pode-se observar a presença de dois picos endotérmicos. O primeiro pico P₁, em torno de 300°C, deve corresponder ao desordenamento da fase α_2 ($\alpha_2 \rightarrow \alpha$). Nesta temperatura ainda deve estar ocorrendo a reação martensítica reversa ($\beta' \rightarrow \beta_1$) da fase martensítica retida durante o resfriamento lento. A fase martensítica é proveniente da fase β de alta temperatura, que durante o resfriamento forma a fase ordenada β_1 e depois a fase martensítica β' ou β_1' (dependendo da concentração de alumínio) por um processo não difusivo. O segundo pico endotérmico em torno de 500°C é devido à transição $\beta_1 \rightarrow \beta$ (T₇-Cu₂MnAl) de parte da fase martensítica que desordenou em torno de 300°C e devido também à reação T₃-Cu₃Mn₂Al $\rightarrow$ β (T₇-Cu₂MnAl).

Figura 6 - Difratomogramas de raios X obtidos para as ligas estudadas submetidas a recozimento.



Fonte: Elaborado pelo autor

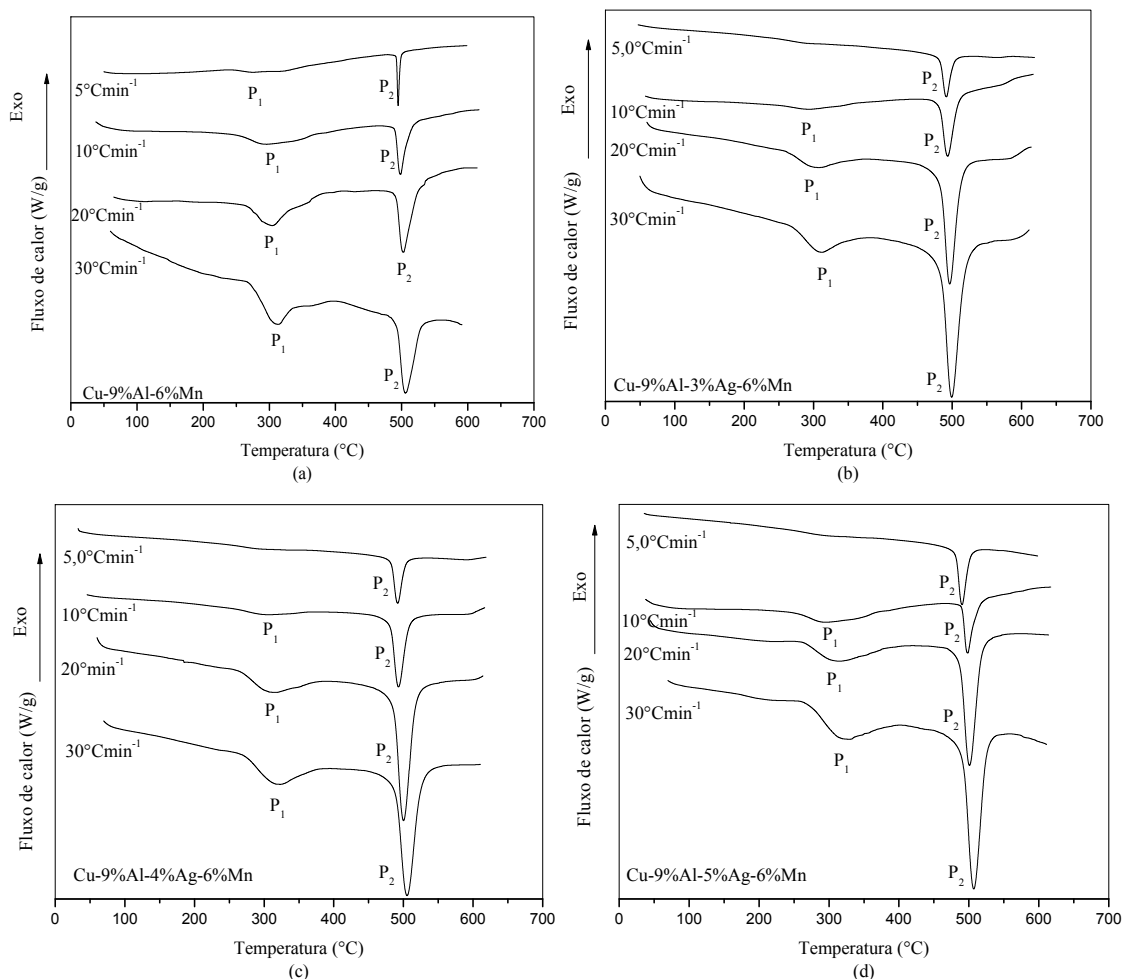
Figura 7 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para as ligas inicialmente submetida a recozimento: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn.



Fonte: Elaborado pelo autor

Com o aumento da razão de aquecimento, o pico P₂ é deslocado para temperaturas mais elevadas e o pico P₁ fica melhor definido. As curvas DSC obtidas para as ligas com adições de Ag e Mn apresentaram o mesmo perfil das curvas DSC obtidas para as ligas Cu-9%Al-4%Mn (figura 7-a), Cu-9%Al-6%Mn (figura 8-a) e Cu-9%Al-8%Mn (figura 9-a). Estes resultados indicaram que as adições de Ag e variações na concentração de Mn não introduzem nenhuma reação adicional nas ligas ternárias de Cu-Al-Mn.

Figura 8 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para as ligas inicialmente submetidas a recozimento: (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn.

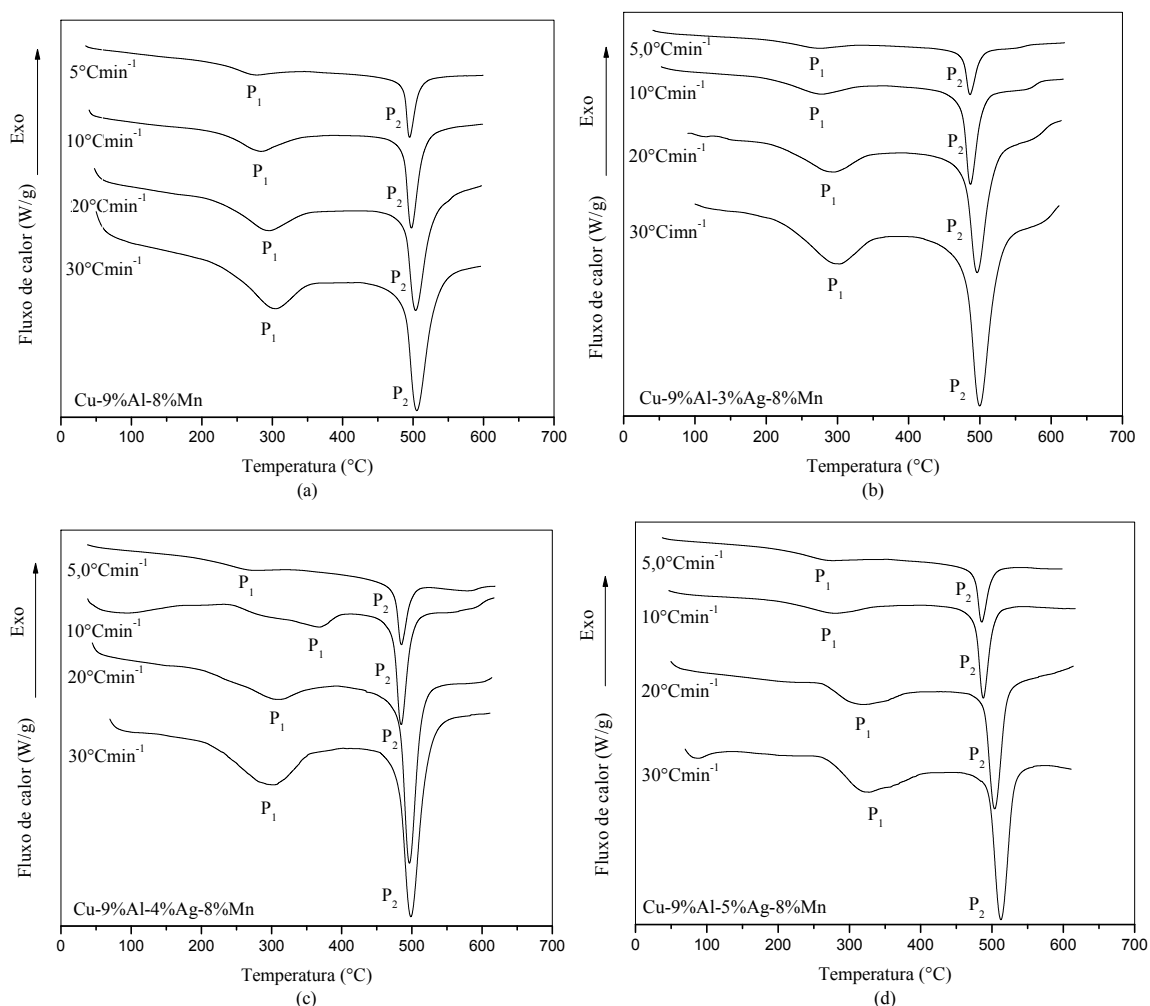


Fonte: Elaborado pelo autor

A tabela 3 mostra as temperaturas de pico referentes ao pico P₂, obtidas a partir das curvas DSC na razão de aquecimento igual a 10°C min⁻¹, mostradas nas figuras 7, 8 e 9. Nesta tabela pode-se observar que, fixando-se a razão de aquecimento e aumentando a concentração de Mn, o pico P₂ é deslocado para temperaturas mais baixas, indicando que o aumento da concentração de Mn favorece a reação de formação da fase β.

O deslocamento do pico P₂ para temperaturas mais elevadas com o aumento na razão de aquecimento indica que a formação da fase β deve corresponder à etapa mais lenta do processo.

Figura 9 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para as ligas inicialmente submetidas a recozimento: (a) Cu-9%Al-8%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn.



Fonte: Elaborado pelo autor

Nas ligas Cu-9%Al-4%Mn, Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn foram detectadas, nos difratogramas de raios X mostrados na figura 6, as raia correspondentes à fase α_2 . Esta fase é produto da reação peritética $\alpha + \gamma \rightarrow \alpha_2 + \alpha$ prevista no diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al e ocorrendo em torno de 360°C⁴⁶. Devido à baixa temperatura e ao pequeno intervalo de existência, esta fase ordenada é de difícil detecção, porque a reação é facilmente suprimida no resfriamento. Esses resultados indicam que as adições de Ag e Mn devem estar deslocando a concentração de equilíbrio para teores mais elevados de Al, fazendo com que algumas ligas fiquem mais próximas da região de existência da fase α_2 e criando as condições para que ocorra o ordenamento da fase α em proporções que possam ser detectadas por difratometria de raios X. Com o aumento na

temperatura, o pico P_1 fica melhor definido e a presença de duas reações neste intervalo de temperaturas, o desordenamento da fase α_2 e a reação martensítica reversa, fica mais evidente.

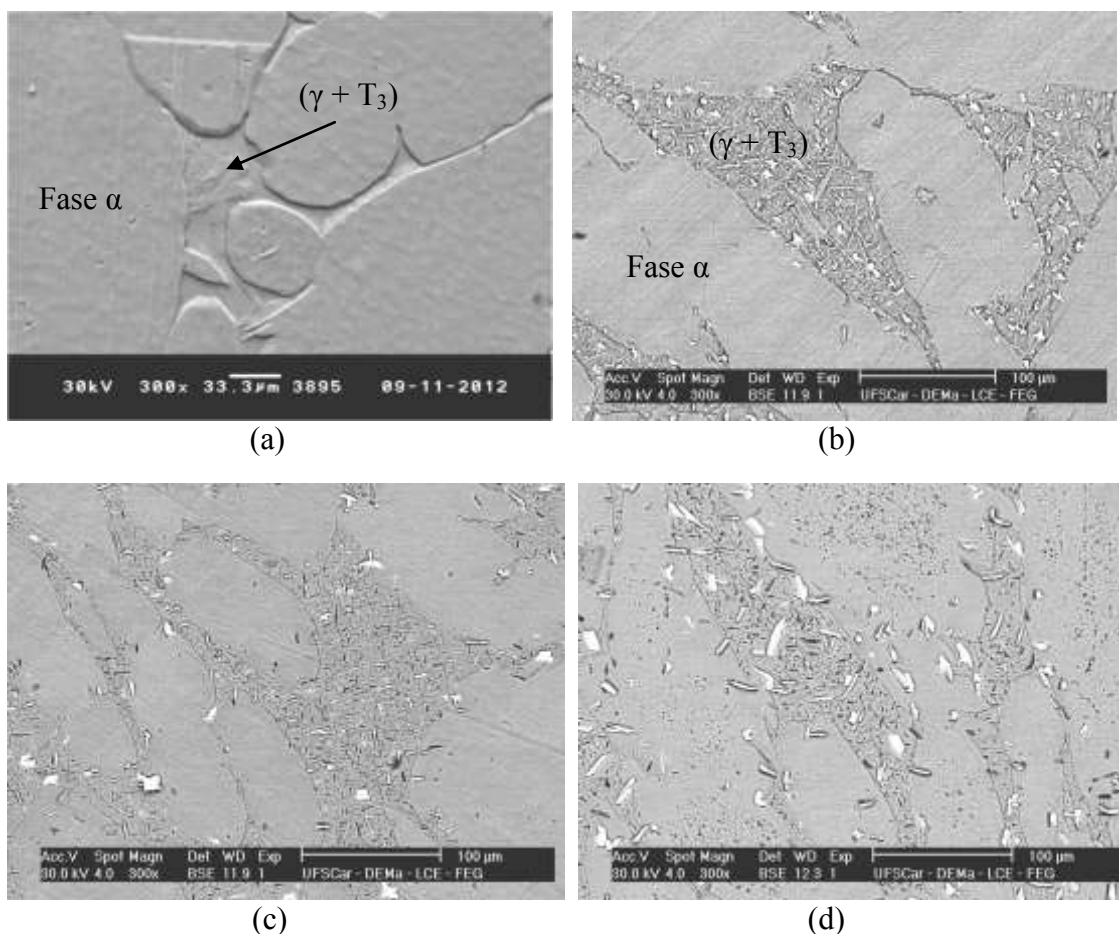
Tabela 3 - Temperaturas referentes ao pico P_2 , obtidas a partir das curvas DSC na razão de aquecimento igual a $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para as ligas ternárias Cu-Al-Mn e quaternárias Cu-Al-Ag-Mn.

Ligas	Cu-9%Al-4%Mn	Cu-9%Al-6%Mn	Cu-9%Al-8%Mn
Temperatura de pico ($^{\circ}\text{C}$)	506,8	499,6	497,7
Ligas	Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn	Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn	Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn
Temperatura de pico ($^{\circ}\text{C}$)	491,5	493,4	487,9
Ligas	Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn	Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn	Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn
Temperatura de pico ($^{\circ}\text{C}$)	501,5	493,9	484,9
Ligas	Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn	Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn	Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn
Temperatura de pico ($^{\circ}\text{C}$)	502,5	498,1	488,0

Fonte: Elaborado pelo autor

As figuras 10, 11 e 12 mostram as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as ligas Cu-9%Al-4%Mn (figura 10-a), Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn (figura 10-b), Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn (figura 10-c), Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn (figura 10-d), Cu-9%Al-6%Mn (figura 11-a), Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn (figura 11-b), Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn (figura 11-c), Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn (figura 11-d), Cu-9%Al-8%Mn (figura 12-a), Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn (figura 12-b), Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn (figura 12-c) e Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn (figura 12-d) submetidas inicialmente a recozimento.

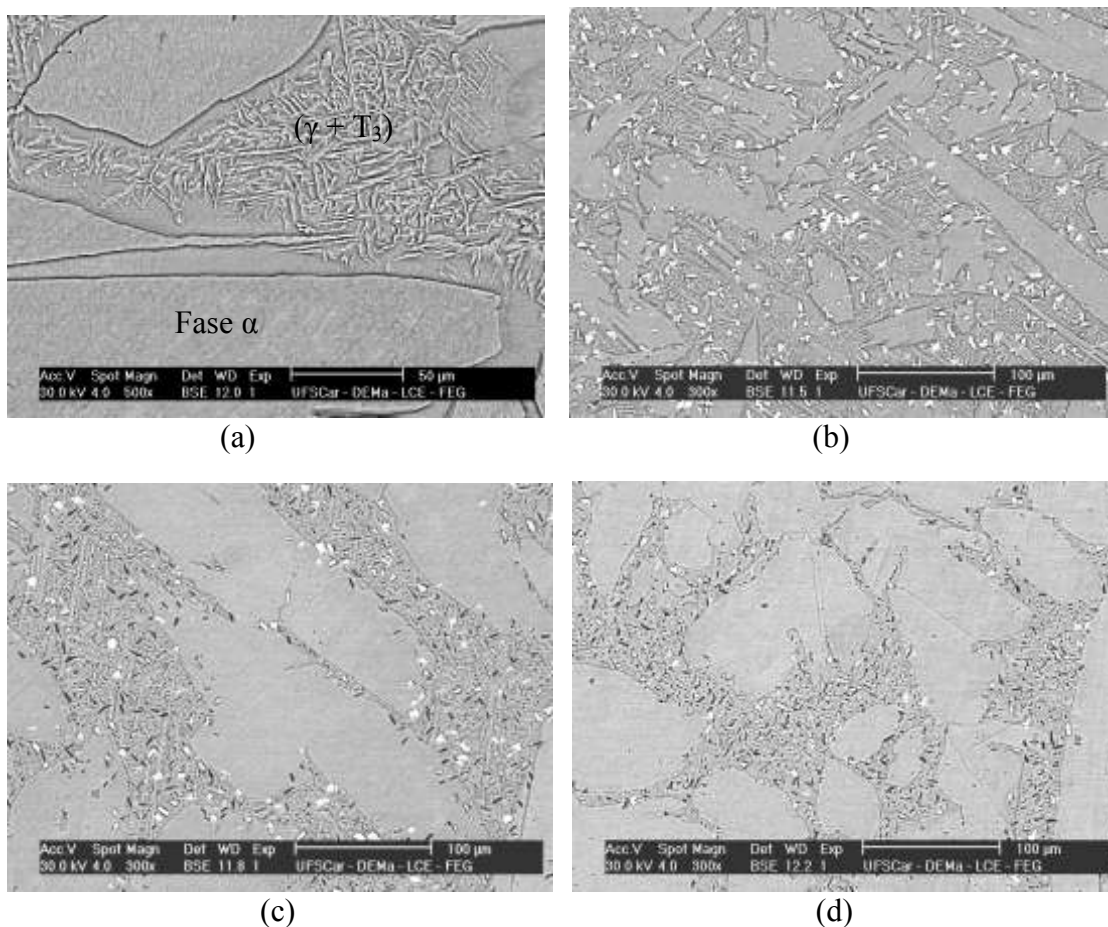
Figura 10 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas recozidas: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn.



Fonte: Elaborado pelo autor

Nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostradas nas figuras 10-a (Cu-9%Al-4%Mn), 11-a (Cu-9%Al-6%Mn) e 12-a (Cu-9%Al-8%Mn) podem-se observar duas regiões distintas: a região da fase α e a região da fase complexa ($\gamma + T_3$). Nas micrografias mostradas nas figuras 10-b (Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn), 10-c (Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn), 10-d (Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn), 11-b (Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn), 11-c (Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn), 11-d (Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn), 12-b (Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn), 12-c (Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn), 12-d (Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn) podem-se observar três regiões distintas: a região da fase α , a região da fase complexa ($\gamma + T_3$) e precipitados brancos. Os precipitados brancos foram caracterizados por espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), figura 13, sendo estes precipitados ricos em Ag. Como pode-se observar nas micrografias mostradas nas figuras 10, 11 e 12, os precipitados de Ag ocorrem preferencialmente na região da fase complexa.

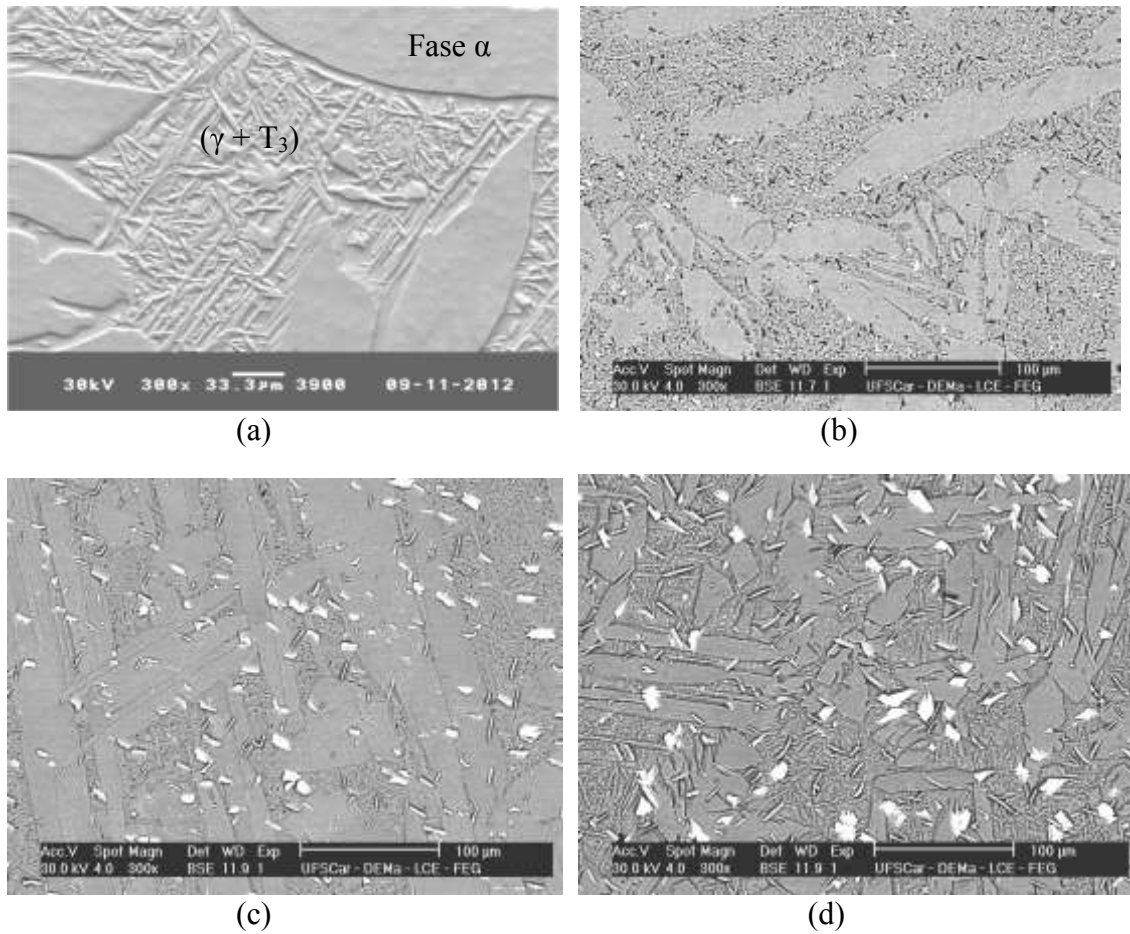
Figura 11 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas recozidas:
 (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e
 (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn.



Fonte: Elaborado pelo autor

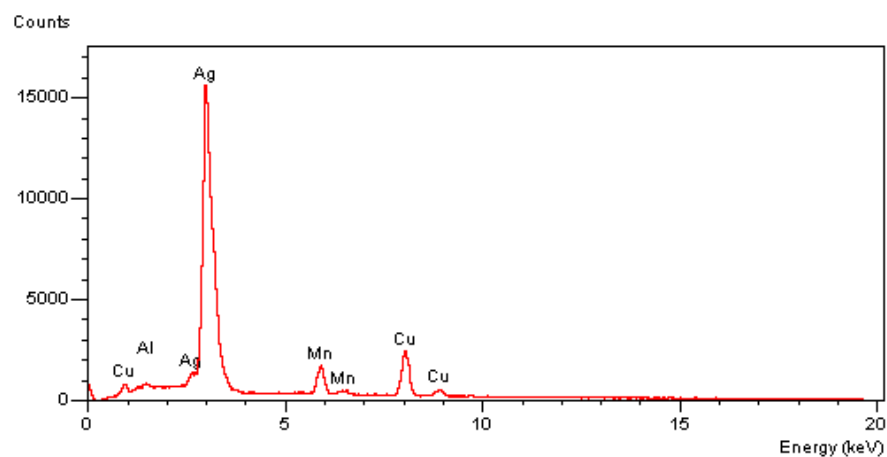
Nas micrografias das figuras 10, 11 e 12, pode-se observar também a presença de algumas regiões escuras, semelhantes aos precipitados brancos ricos em Ag. Essas regiões parecem, à primeira vista, corresponderem a outro tipo de precipitado. A figura 14 mostra as micrografias obtidas com grande aumento e o espectro de EDS para essa região, em uma amostra da liga Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn. Estas micrografias e o EDS mostram que estas regiões são buracos de constituição semelhante à matriz e que possivelmente devem estar relacionados com a retirada de precipitados que preenchiam essas cavidades, talvez no processo de polimento das amostras. Este resultado indica que a presença de Mn no precipitado de Ag deve modificar a aderência dos mesmos à matriz, uma vez que precipitados semelhantes foram observados nas ligas do sistema Cu-Al-Ag^{65;66}, mas sem a presença dessas regiões escuras.

Figura 12 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas recozidas: (a) Cu-9%Al-8%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn.



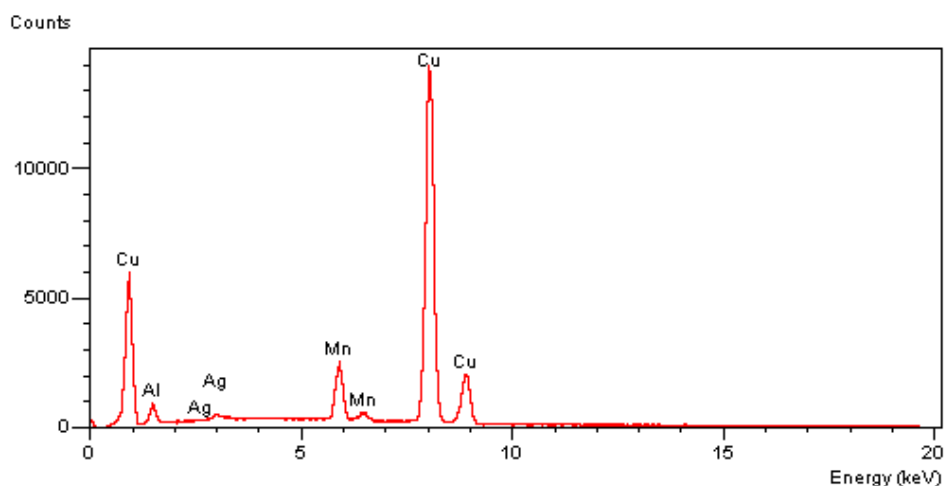
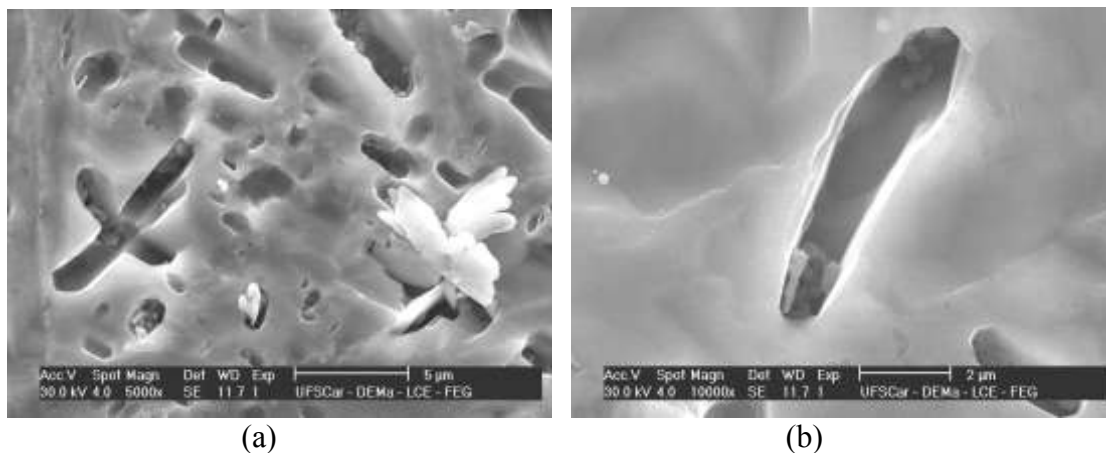
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 13 - EDS pontual no precipitado branco da liga Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn (figura 11-d).



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 14 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn recozida: (a) 5000X, (b) 10000X, (c) EDS obtido na região escura em (b).



(c)

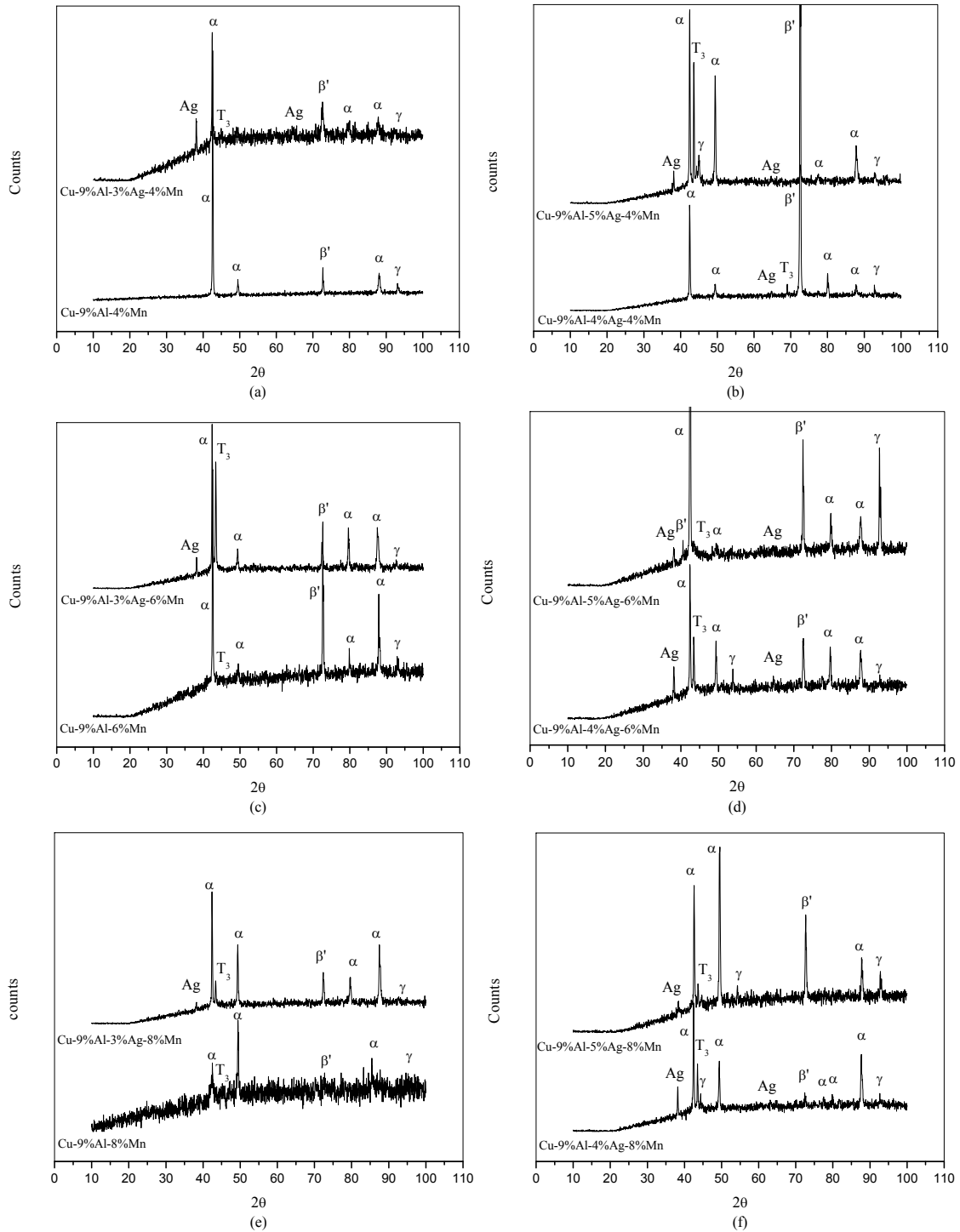
Fonte: Elaborado pelo autor

A figura 15 mostra os difratogramas de raios X obtidos para as ligas estudadas inicialmente recozidas e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 400°C. As fases presentes nestes difratogramas estão de acordo com a discussão proposta nas curvas DSC mostradas nas figuras 7, 8 e 9, uma vez que, nesta temperatura o pico P_1 já ocorreu e este está associado com a reação de desordenamento da fase α_2 ($\alpha_2 \rightarrow \alpha$).

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostradas nas figuras 16, 17 e 18 correspondem a amostras das ligas inicialmente recozidas e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 400°C, nas mesmas condições que os difratogramas de raios X mostrados na figura 15. Nestas micrografias podem-se observar as mesmas regiões detectadas nas ligas recozidas (figuras 10, 11 e 12). A presença de raios da fase β' é devida ao

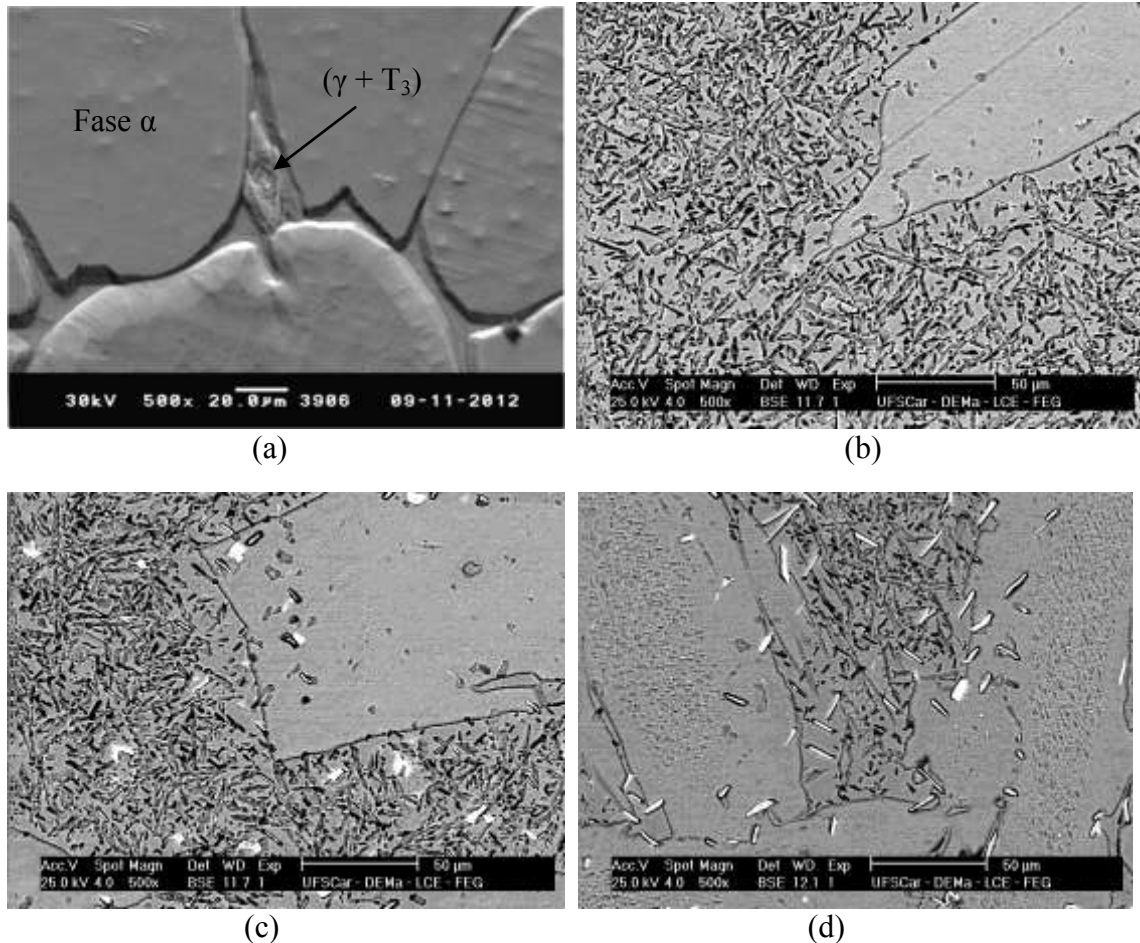
fato das amostras terem sido submetidas a têmpera, o que impede a detecção da fase β_1 fazendo com que seja observada a fase martensítica resultante da transição $\beta_1 \rightarrow \beta'$ que ocorre durante o resfriamento rápido das amostras.

Figura 15 - Difratogramas de raios X obtidos para as ligas inicialmente submetidas a recozimento e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 400 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor

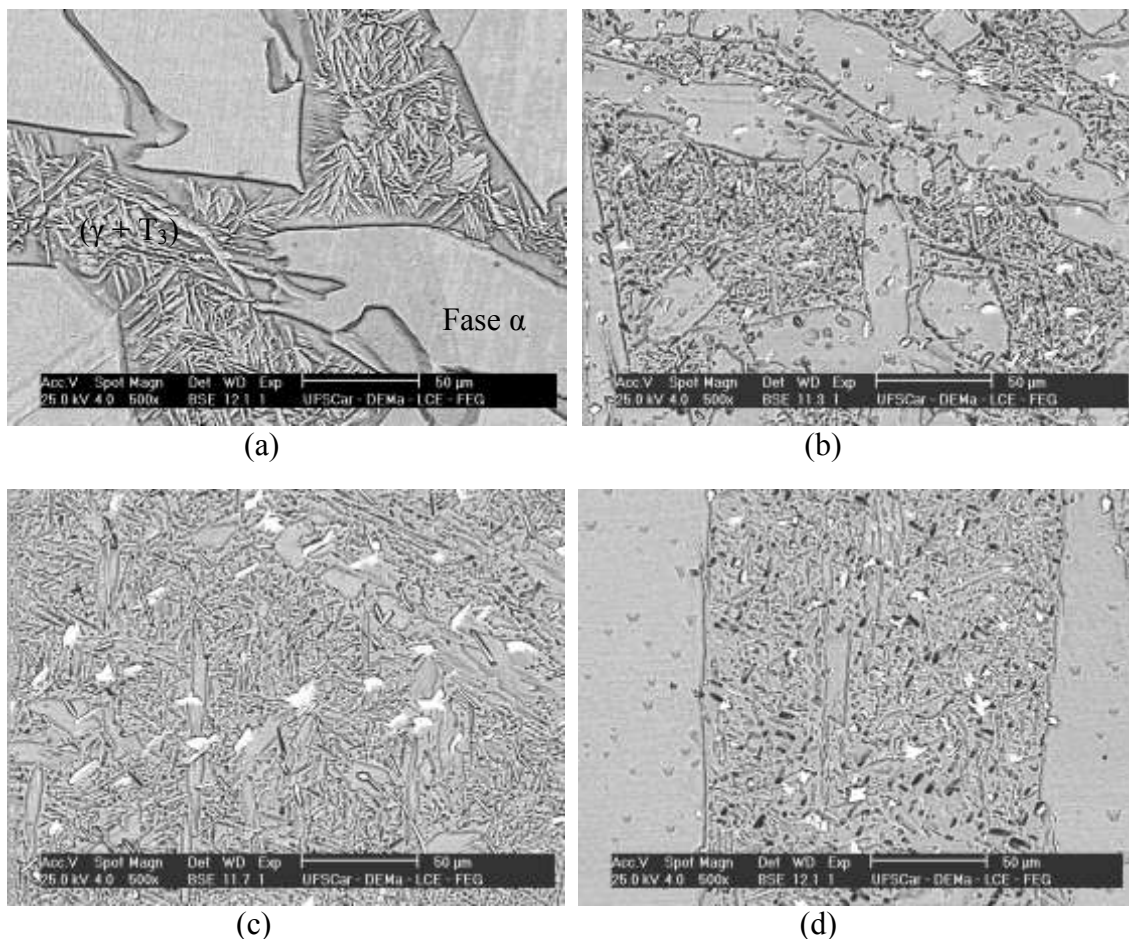
Figura 16 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas recozidas e submetidas a têmpera a partir de 400°C: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn.



Fonte: Elaborado pelo autor

Da mesma forma que foram observados buracos escuros nas micrografias das ligas recozidas mostradas nas figuras 10, 11, 12 e 14, foram observados também para as amostras das ligas estudadas inicialmente recozidas e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 400°C. Estes buracos podem ser vistos com maior clareza na figura 19, obtida para a liga Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn com um aumento de 5000X.

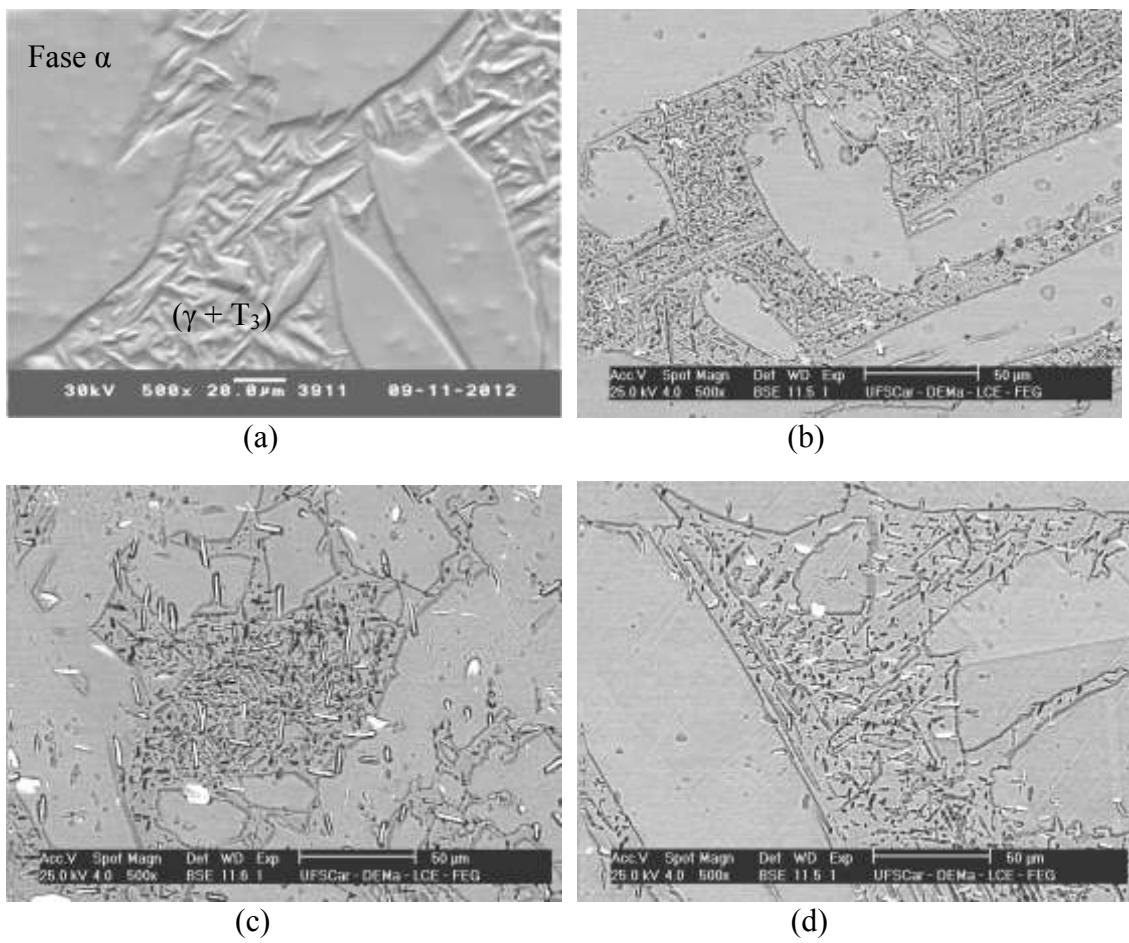
Figura 17 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas recozidas e submetidas a têmpera a partir de 400°C: (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn.



Fonte: Elaborado pelo autor

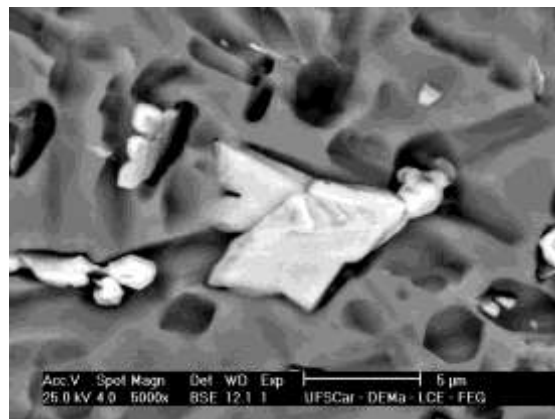
A figura 20 mostra o mapeamento de EDS em linha sobre o precipitado, obtido para a liga Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn inicialmente recozida e posteriormente submetida a têmpera a partir de 400°C, cuja micrografia está mostrada na figura 19. Na figura 20, pode-se observar que a concentração de Al e Mn no precipitado é menor do que na matriz, como esperado, e que o aumento considerável na concentração de Ag do precipitado corresponde a um decréscimo quase simétrico na concentração de Cu, nesse precipitado, confirmando assim que a precipitação de Ag ocorre a partir da matriz rica em cobre. Por outro lado, a formação de precipitados ricos em Ag, conforme mostrado no mapeamento EDS da figura 20 envolve a dissolução de Mn e Al nesses precipitados, diminuindo assim a fração desses elementos que está disponível para reagir.

Figura 18 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas recozidas e submetidas a têmpera a partir de 400°C: (a) Cu-9%Al-8%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn.



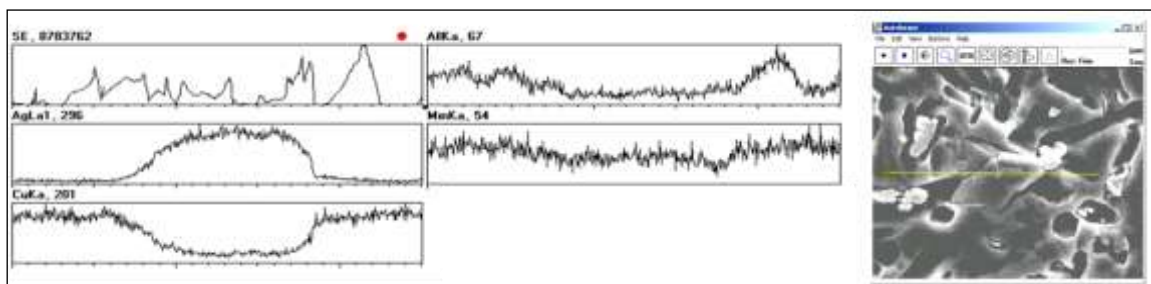
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 19 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn recozida e submetida a têmpera a partir de 400°C.



Fonte: Elaborado pelo autor

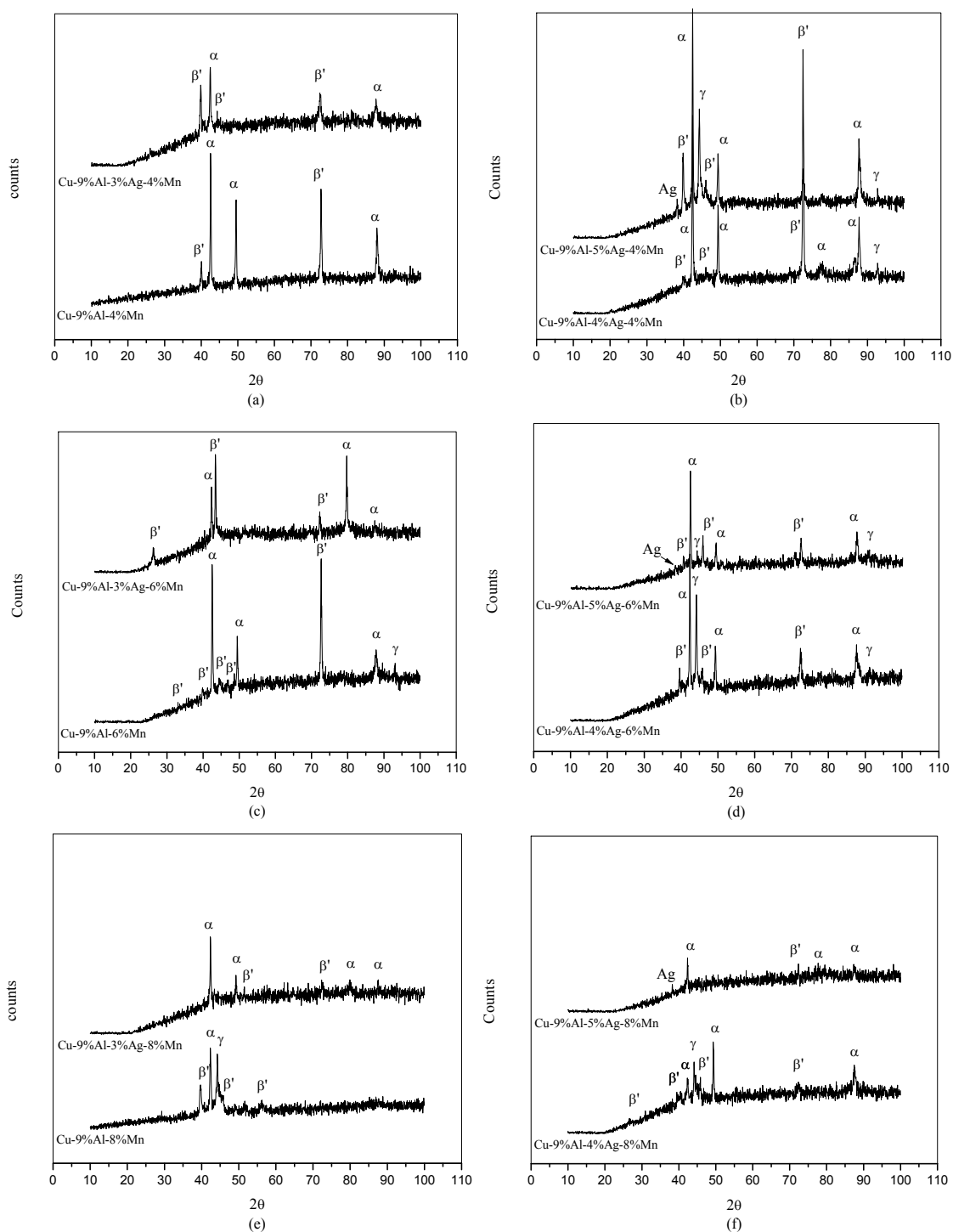
Figura 20 - Mapeamento EDS em linha no precipitado de Ag mostrado na micrografia da figura 19.



Fonte: Elaborado pelo autor

A figura 21 mostra os difratogramas de raios X obtidos para as ligas submetidas a recozimento e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 600°C. Nestes difratogramas pode-se observar a presença das fases α -Cu, β' e γ -Cu₉Al₄. A fase martensítica observada nestes difratogramas é obtida a partir da têmpera da fase β , confirmando assim a sequencia de reações observadas nas curvas DSC mostradas nas figuras 7, 8 e 9.

Figura 21 - Difratomogramas de raios X obtidos para as ligas inicialmente submetidas a recozimento e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 600 °C.

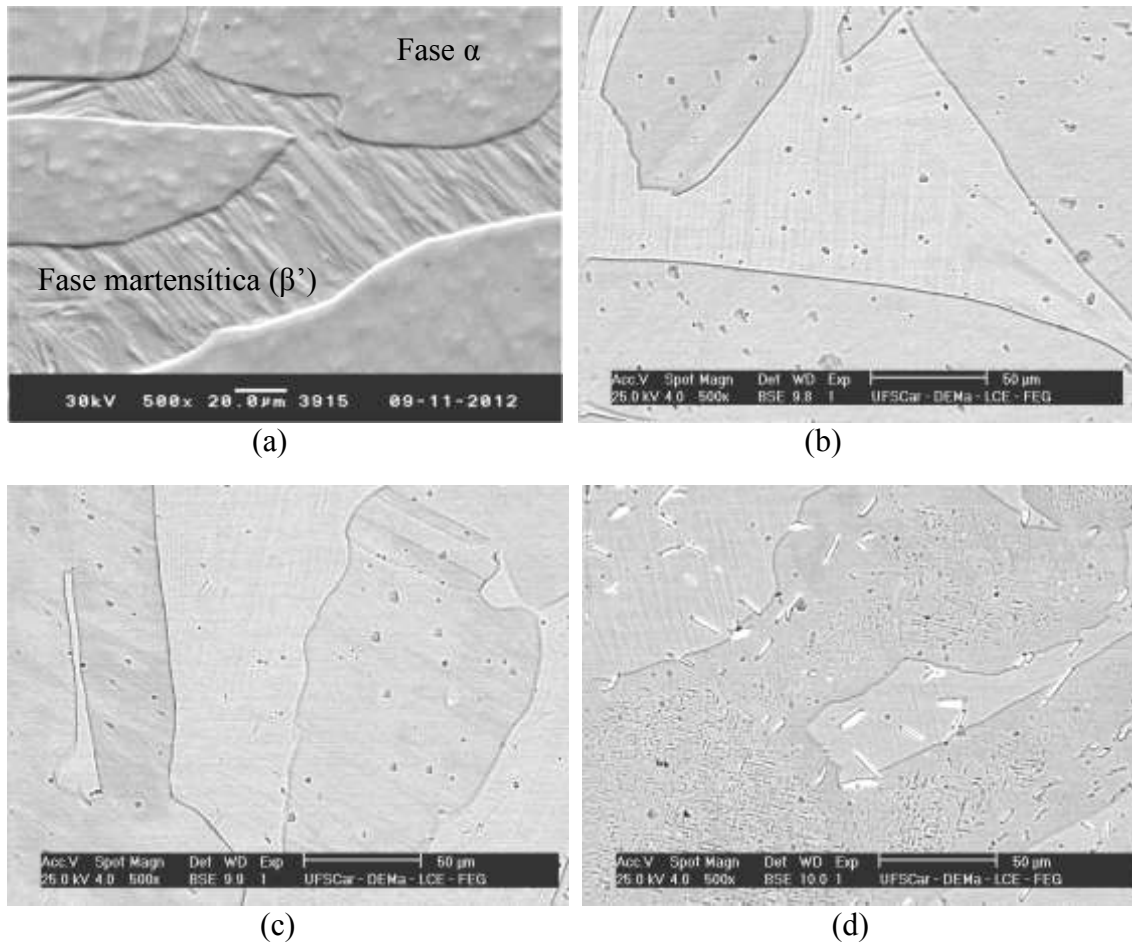


Fonte: Elaborado pelo autor

As figuras 22, 23 e 24 mostram as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas estudadas inicialmente recozidas e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 600°C. Nestas micrografias pode-se observar a microestrutura relacionada

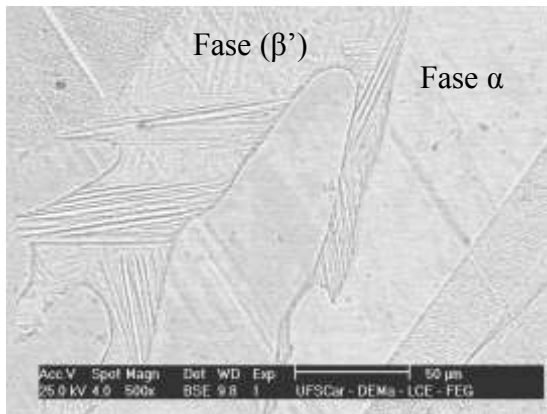
à fase martensítica, formada a partir da têmpera da fase β , junto com a fase α , e em algumas ligas a presença de precipitados de Ag, confirmando mais uma vez a sequência de reações propostas pelas curvas DSC mostradas nas figuras 7, 8 e 9.

Figura 22 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas recozidas e submetidas a têmpera a partir de 600°C: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn.

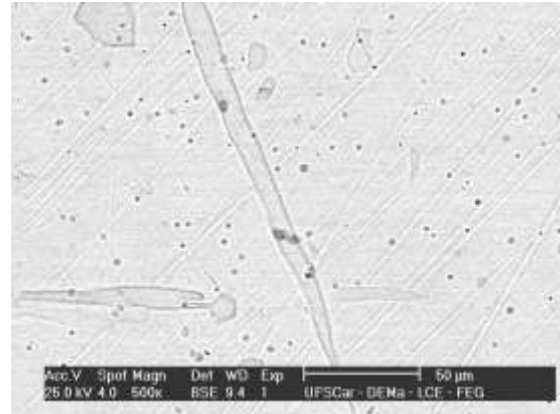


Fonte: Elaborado pelo autor

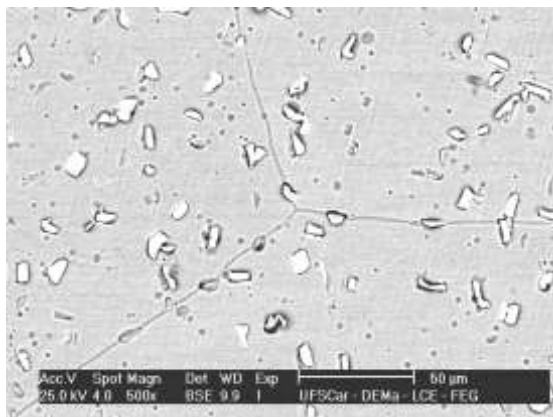
Figura 23 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas recozidas e submetidas a têmpera a partir de 600°C: (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn.



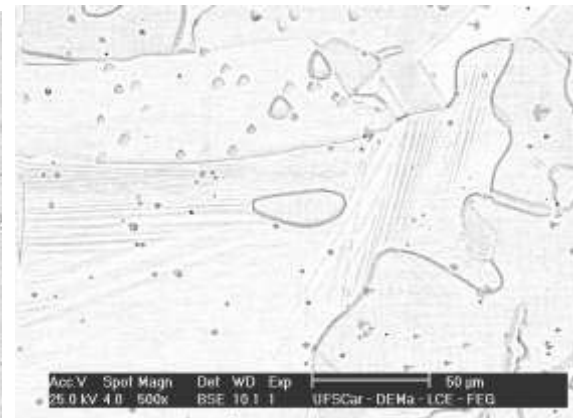
(a)



(b)



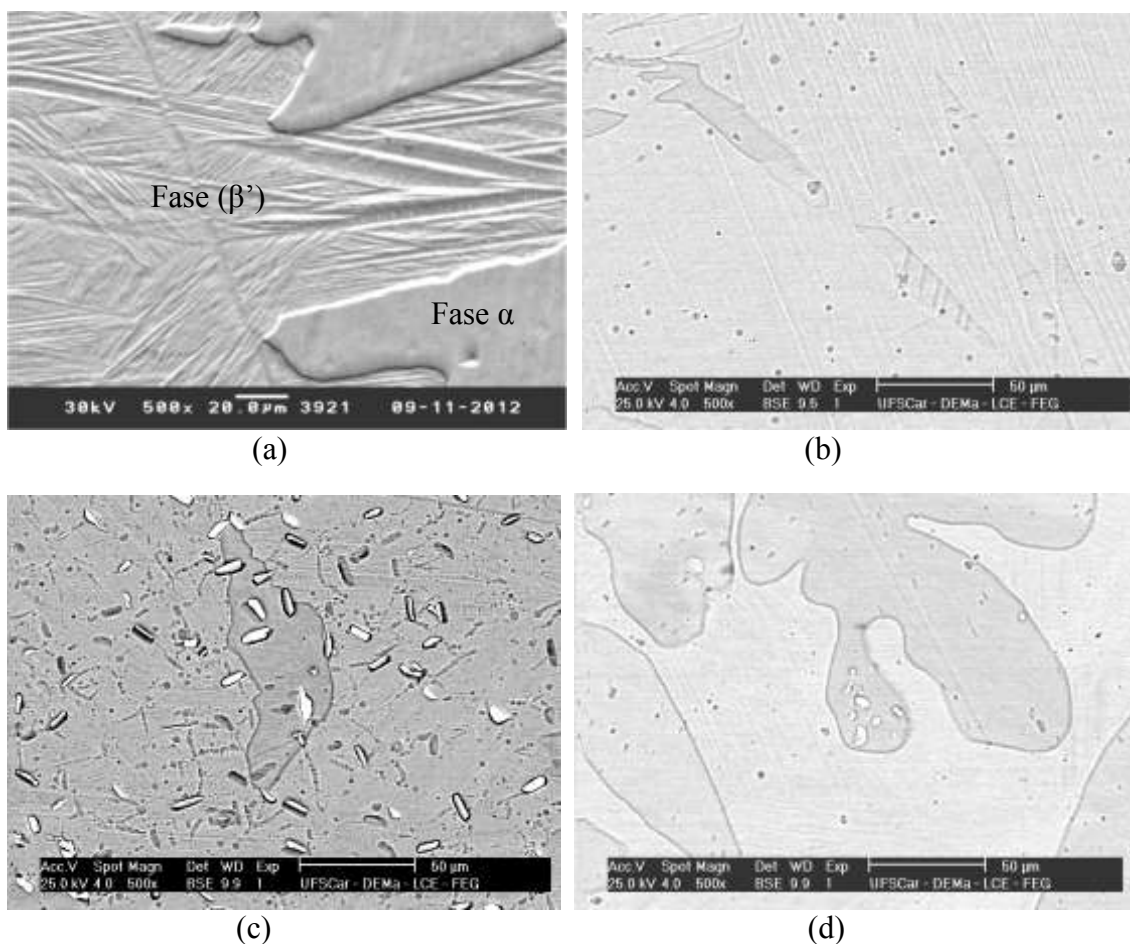
(c)



(d)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 24 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas recozidas e submetidas a têmpera a partir de 600°C: (a) Cu-9%Al-8%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados obtidos para as transições estáveis, durante o aquecimento, mostraram a seguinte sequência de reações: ($\alpha_2 \rightarrow \alpha$), $\beta_1 \rightarrow \beta$ -(T₇-Cu₂MnAl) e T₃-(Cu₃Mn₂Al) $\rightarrow$ β -(T₇-Cu₂MnAl). As adições de Mn ampliam a região de existência da fase β e os resultados ainda indicaram que a precipitação da fase rica em Ag ocorre a partir da matriz rica em cobre e a presença de Mn deve alterar a aderência destes precipitados na matriz.

4.2 Efeito das adições de Ag e Mn nas transições metaestáveis da liga Cu- 9%Al

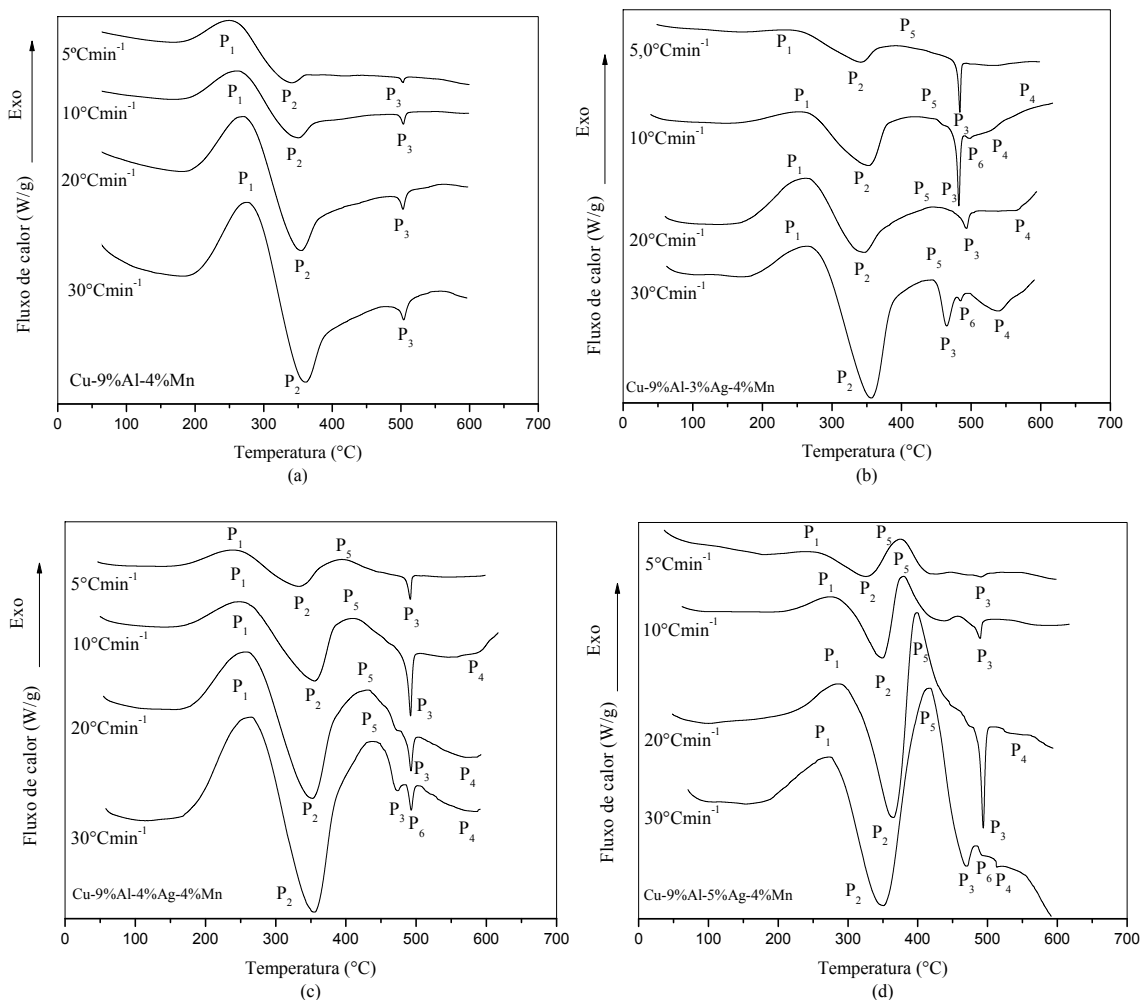
As ligas Cu-9%Al-4%Mn, Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn, Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn, Cu-9%Al-6%Mn, Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn, Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn, Cu-9%Al-8%Mn, Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn, Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn foram inicialmente submetidas a recozimento e posteriormente aquecidas a 850°C e resfriadas rapidamente em água com gelo em torno de 0°C, para produzir a fase martensítica.

As figuras 25, 26 e 27 mostram as curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) obtidas em diferentes razões de aquecimento (5,0, 10, 20 e 30°Cmin⁻¹) para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C.

As curvas DSC obtidas na razão de aquecimento igual a 30°Cmin⁻¹ mostradas nas figuras 25-a, 26-a e 27-a correspondentes às ligas Cu-9%Al-4%Mn, Cu-9%Al-6%Mn e Cu-9%Al-8%Mn, respectivamente, apresentam três picos endotérmicos: o primeiro pico endotérmico, P₂, em torno de 330°C, deve corresponder à transição $\beta' \rightarrow \beta_1(\text{DO}_3)$ e à decomposição de parte da fase β_1 nas fases α , γ e T₃. O segundo pico endotérmico, P₃, em torno de 480°C, deve corresponder à transição $\beta_1(\text{DO}_3) \rightarrow \beta_2(\text{B2})$. O terceiro pico endotérmico, P₄, em torno de 575°C, deve estar relacionado à transição de ordem $\beta_2(\text{B2}) \rightarrow \beta(\text{A2})$ ³⁵. Estas curvas também mostram um pico exotérmico P₁, em torno de 250°C, devido à precipitação da fase α a partir da fase martensítica, também chamada de precipitação bainítica³⁸. As ligas com adições de Ag apresentam eventos térmicos adicionais: um pico exotérmico, P₅, em torno de 420°C que está associado com a precipitação da fase rica em Ag⁶⁵⁻⁶⁹ e um pico endotérmico, P₆, em torno de 510°C que pode corresponder à dissolução da fase rica em Ag. Então, a adição de Ag nas ligas do sistema Cu-Al-Mn introduz novos eventos térmicos relacionados com a reação de precipitação e dissolução de Ag.

Pode-se observar que, com diferentes razões de aquecimento, algumas transições ficam suprimidas e outras não, por este motivo foram obtidas curvas DSC em diferentes razões de aquecimento. É possível observar que o pico P₁ (precipitação da fase α), o pico P₂ (transição $\beta' \rightarrow \beta_1(\text{DO}_3)$) e o pico P₅ (precipitação da fase rica em Ag) são deslocados para temperaturas mais elevadas com o aumento da razão de aquecimento, enquanto o pico P₃ (transição $\beta_1(\text{DO}_3) \rightarrow \beta_2(\text{B2})$) parece não mudar de posição a não ser quando é detectada a reação de dissolução de Ag.

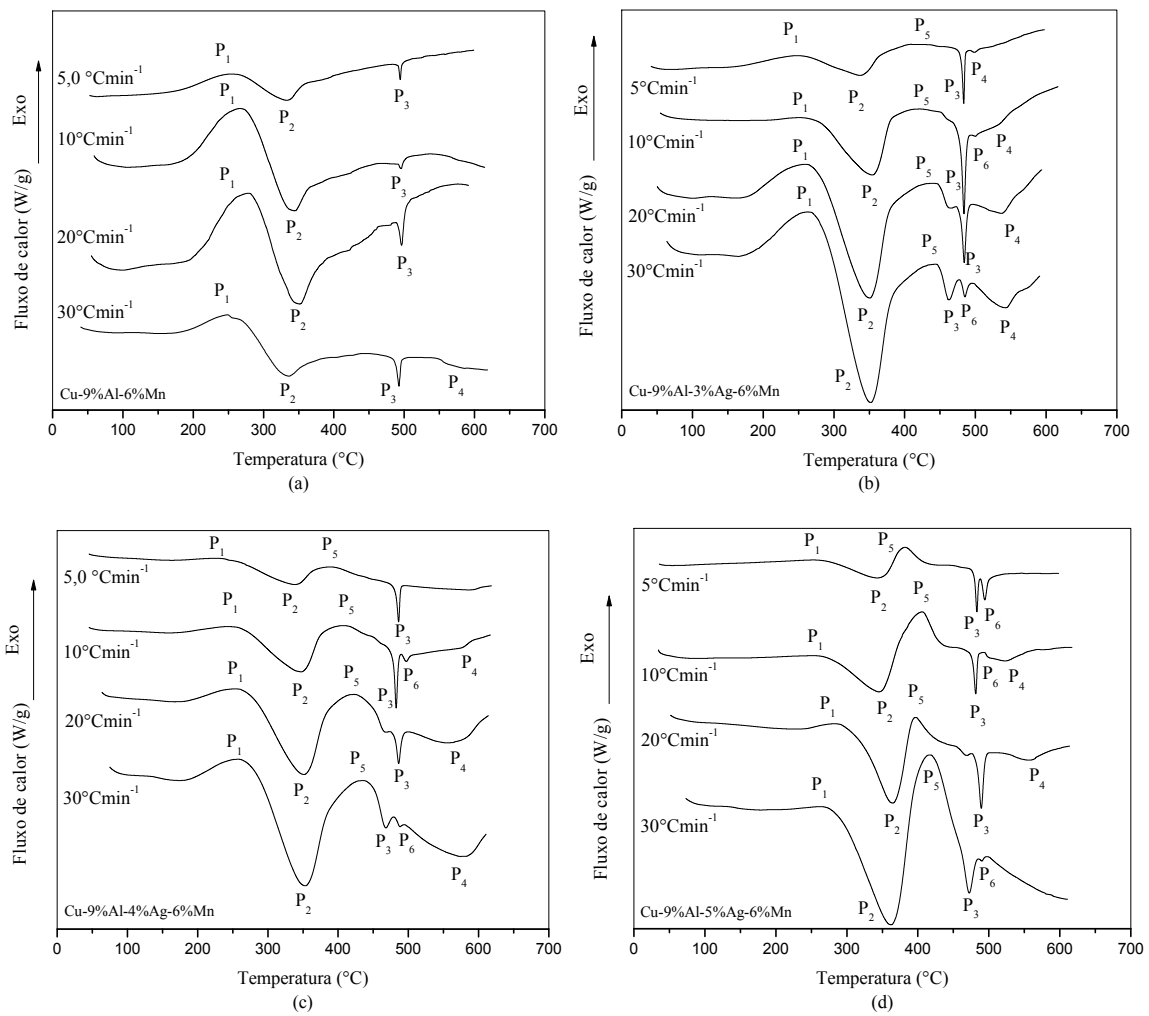
Figura 25 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn.



Fonte: Elaborado pelo autor

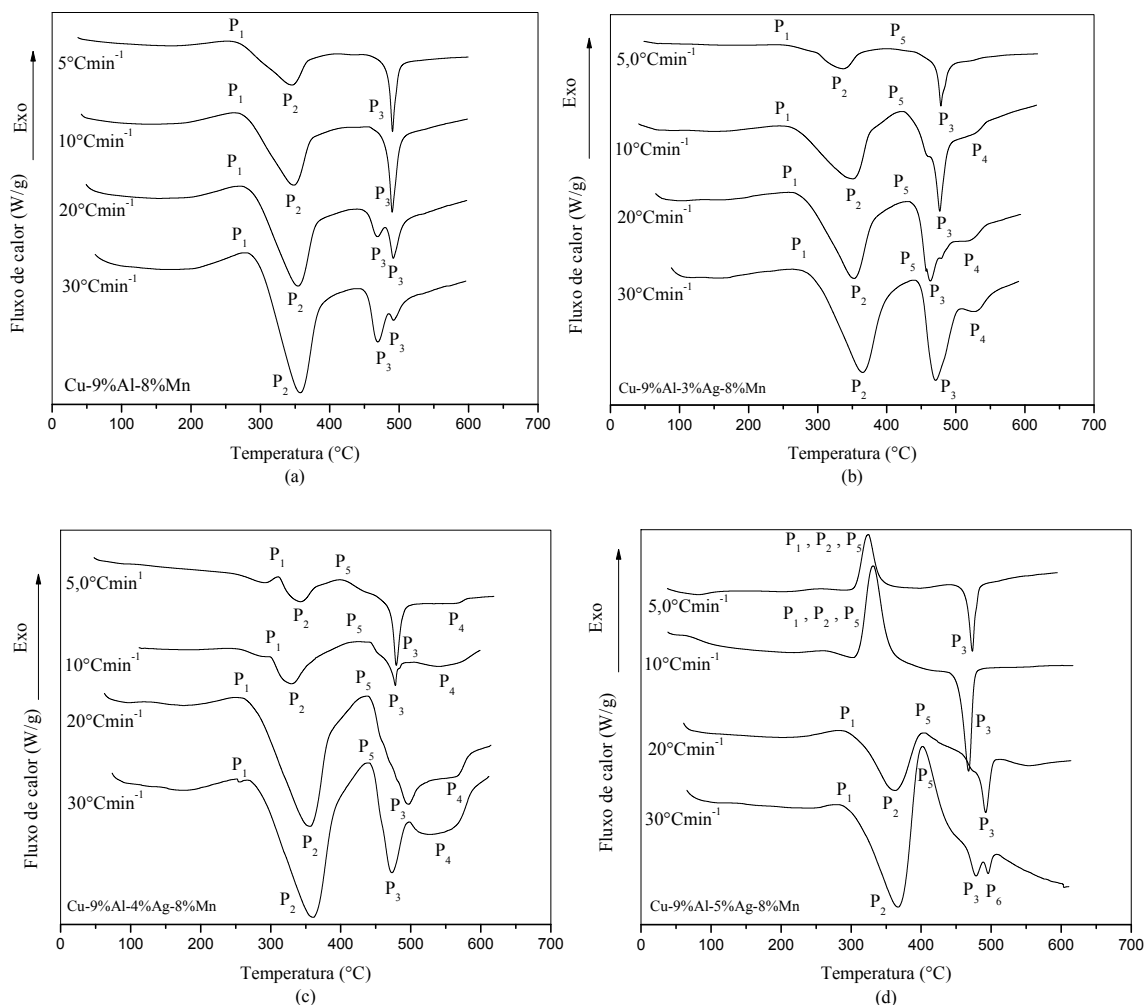
Nos processos que são governados pela cinética da reação, um aumento na razão de aquecimento faz com que os picos ocorram em temperaturas cada vez mais elevadas, o que ocorre com os picos P_1 e P_5 que são reações de precipitação. Por outro, lado as transições ordem-desordem, quando obtidas em diferentes razões de aquecimento, não apresentam uma mudança significativa nestes eventos. O pico P_3 , correspondente à reação β_1 (DO_3) $\rightarrow$ β_2 ($B2$) e o pico P_6 , associado com a dissolução de Ag, devem estar ocorrendo no mesmo intervalo de temperatura e, com o aumento na razão de aquecimento, em alguns casos ocorre a separação dessas reações, sendo observada primeiro a reação de ordenamento e posteriormente a reação de dissolução de Ag (fig. 25).

Figura 26 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 C: (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn.



Fonte: Elaborado pelo autor

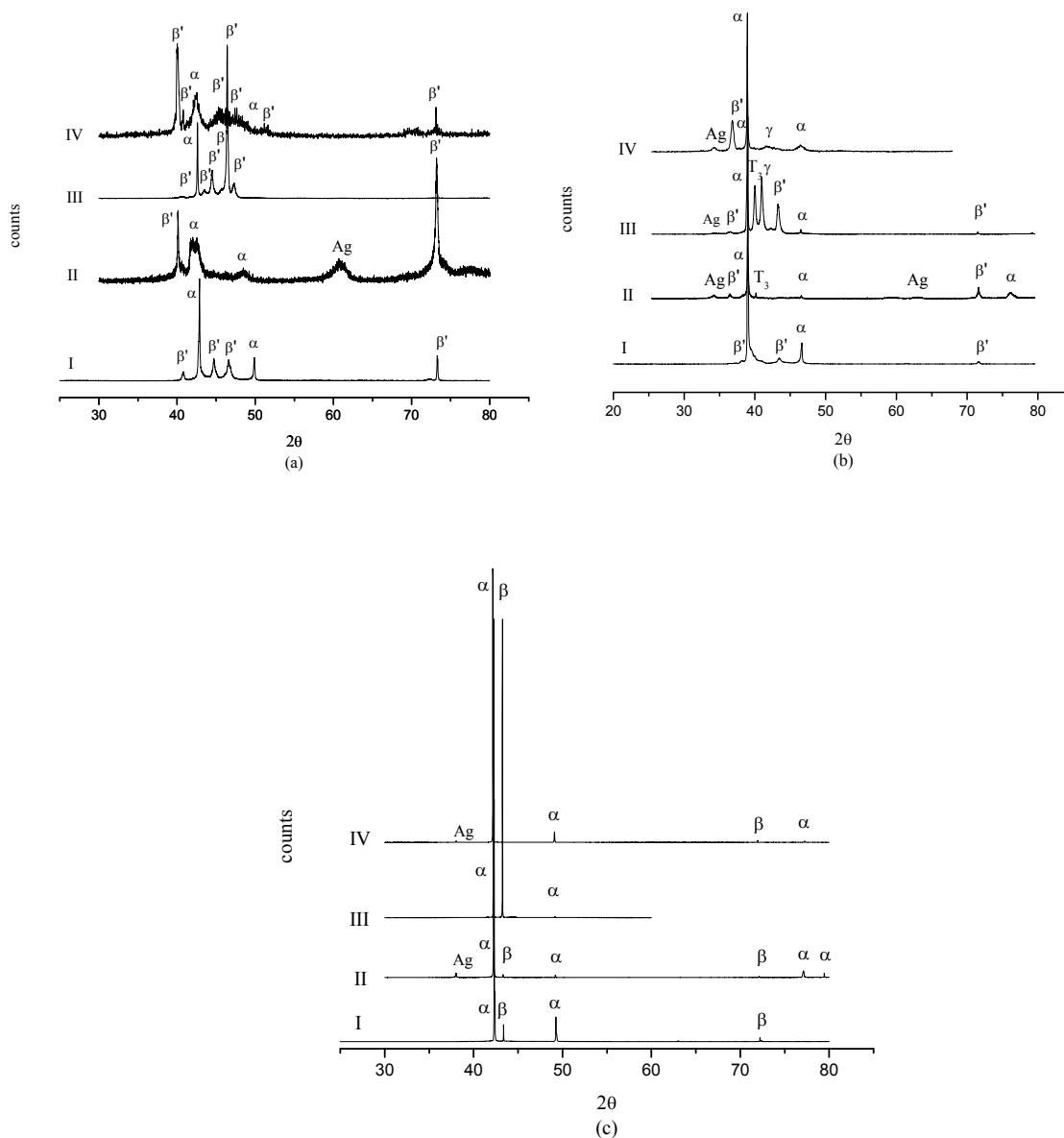
Figura 27 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C: (a) Cu-9%Al-8%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn.



Fonte: Elaborado pelo autor

A figura 28 mostra os difratogramas de raios X *in situ* obtidos no laboratório Nacional de Luz Síncrotron, linha D10B-XPD, com $\lambda = 1,54984$ para as ligas Cu-9%Al-6%Mn (I), Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn (II), Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn (III) e Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn (IV). Os resultados foram obtidos em alta resolução com cristal analisador de silício (111), em amostras sólidas com rotação.

Figura 28 - Difratomogramas de raios X *in situ* obtidos para as ligas Cu-9%Al-6%Mn (I), Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn (II), Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn (III) e Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn (IV) inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 C, nas seguintes condições:
a) temperatura ambiente, b) aquecidas a 400 C e c) aquecidas a 600 C.

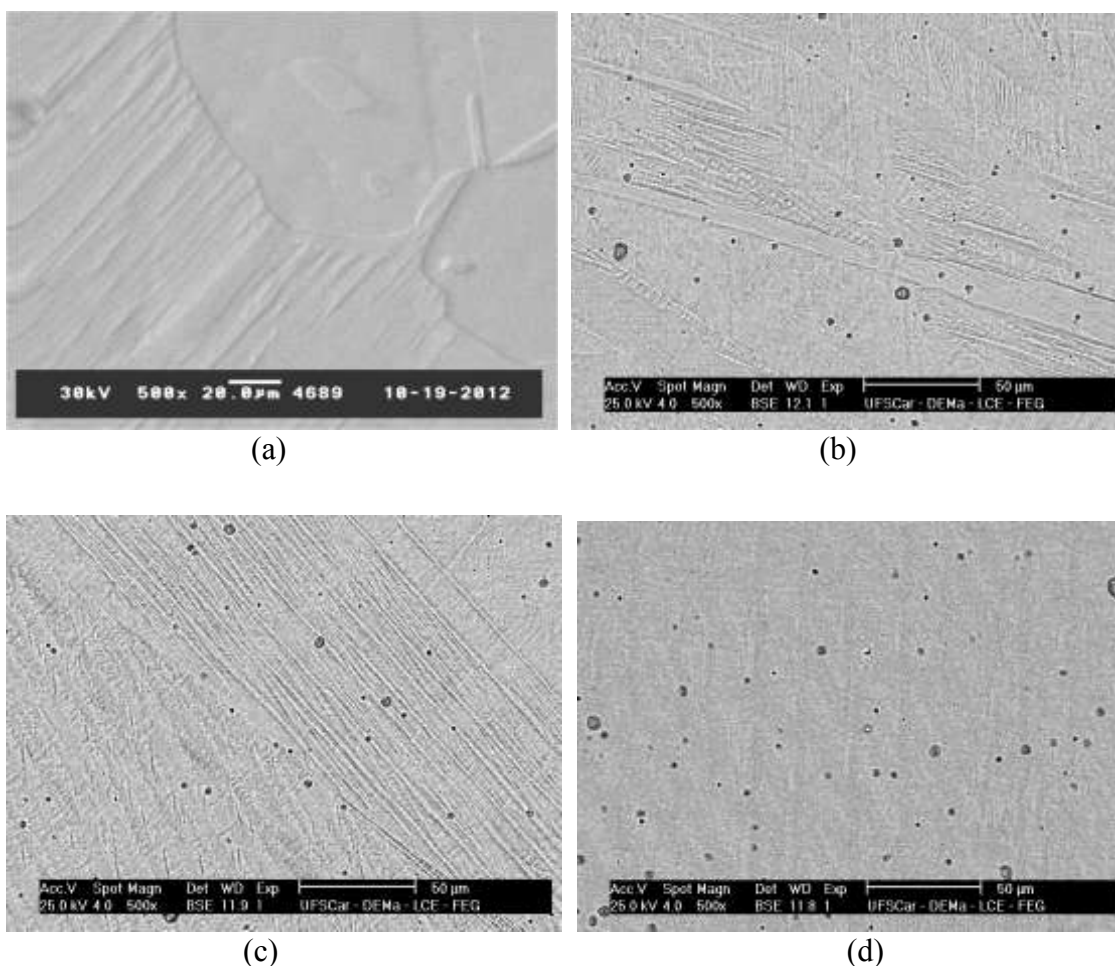


Fonte: Elaborado pelo autor

Os difratogramas da figura 28-a foram obtidos à temperatura ambiente e correspondem ao ponto inicial das curvas DSC mostradas nas figuras 25, 26 e 27. Nestes difratogramas pode-se observar a presença de raios de difracção correspondentes às fases martensítica (β') e α . Os difratogramas de raios X *in situ* obtidos para as amostras aquecidas a 400 C (figura 28-b) mostram a presença das fases α , β_1 devida ao desordenamento da fase martensítica, $\beta' \rightarrow \beta_1$, no pico P2 das curvas DSC mostradas nas figuras 25, 26 e 27. Ainda neste difratograma pode-se observar as fases γ e T_3 devidas   decomposição de parte da fase

β_1 formada no intervalo de temperatura do pico P_2 , indicando que nesta temperatura já ocorreu parte da decomposição da fase β_1 . Os difratogramas da figura 28-b mostram também uma raia de difração correspondente à fase rica em Ag, para as ligas contendo Ag, indicando a precipitação da fase rica em Ag como discutido nas curvas DSC mostradas nas figuras 25, 26 e 27. Os difratogramas de raios X *in situ* obtidos na temperatura de 600°C, mostrados na figura 28-c, mostram a presença da fase α e da fase β de alta temperatura. Este conjunto de difratogramas confirma as seqüências de reações propostas nas curvas DSC mostradas nas figuras 25, 26 e 27.

Figura 29 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas submetidas a têmpera a partir de 850°C: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn.

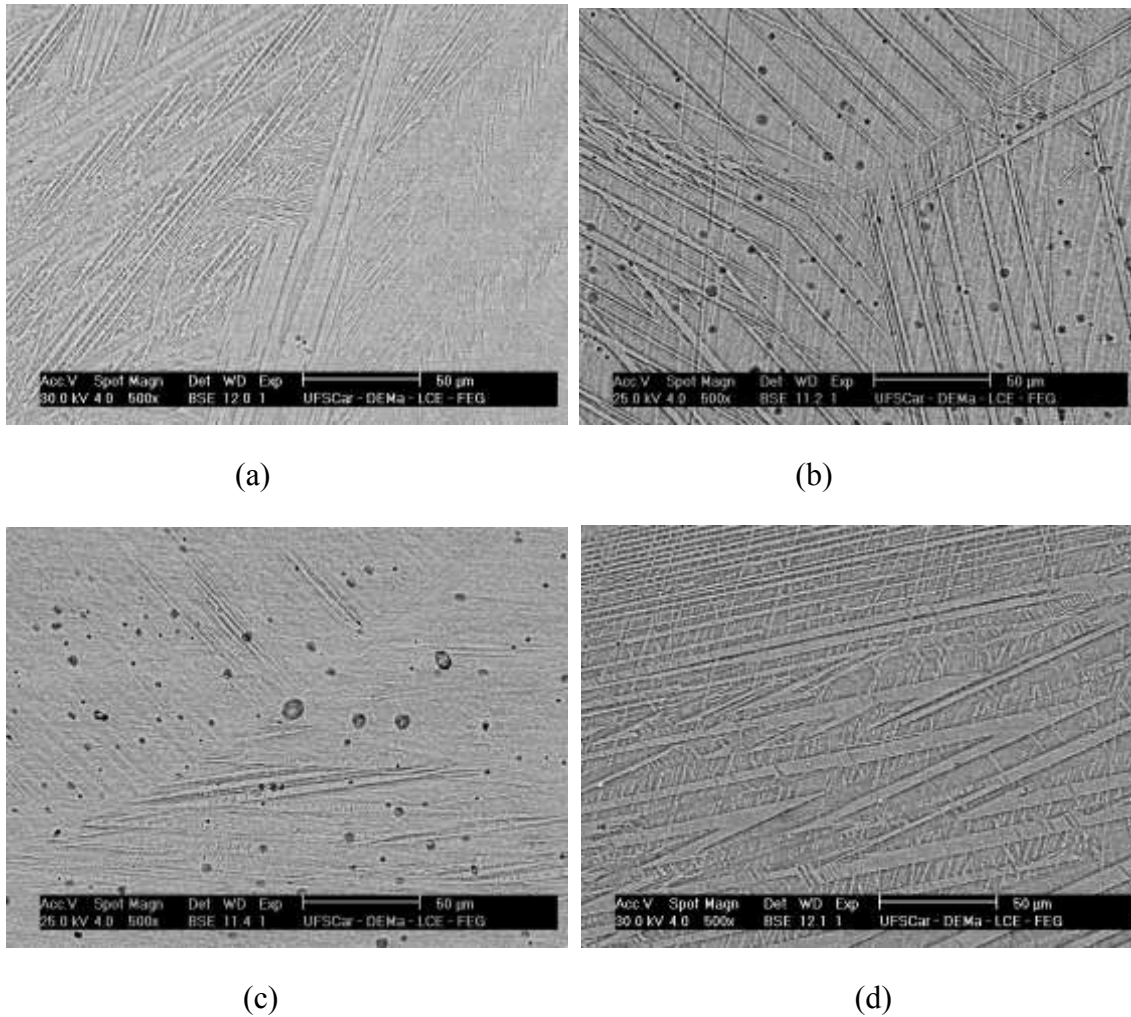


Fonte: Elaborado pelo autor

As figuras 29, 30 e 31 mostram as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C. As micrografias mostradas nestas figuras correspondem ao ponto de partida das curvas DSC

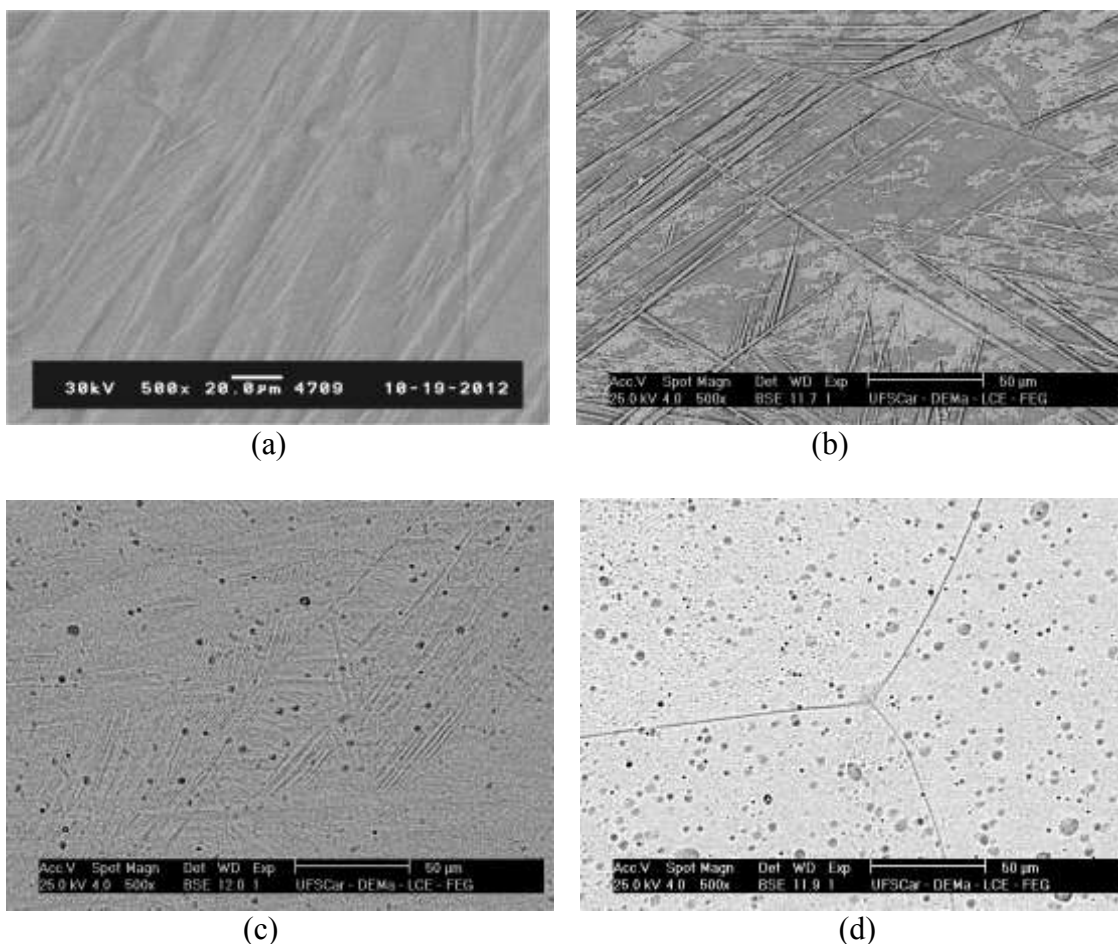
mostradas nas figuras 25, 26 e 27 e dos difratogramas de raios X *in situ* mostradas na figura 28-a. Nestas micrografias pode-se observar uma microestrutura constituída de placas aciculares que são características da fase martensítica.

Figura 30 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas submetidas a têmpera a partir de 850°C: (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 31 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas submetidas a têmpera a partir de 850°C: (a) Cu-9%Al-8%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn.



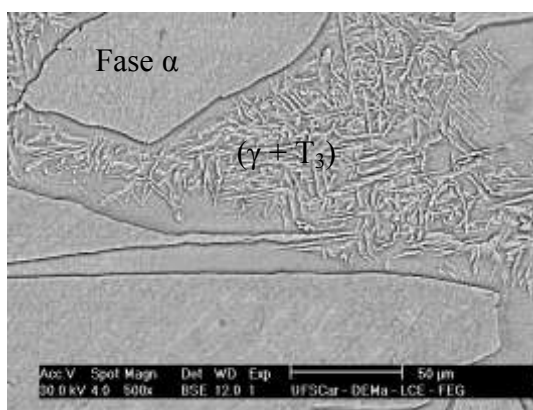
Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados obtidos para as transições metaestáveis, durante o aquecimento, mostraram as seguintes reações: precipitação da fase α a partir da fase martensítica (transformação bainítica), transição $\beta' \rightarrow \beta_1(\text{DO}_3)$ e parte da decomposição da fase β_1 nas fases α , γ e T_3 , transição $\beta_1(\text{DO}_3) \rightarrow \beta_2(\text{B2})$ e a transição $\beta_2(\text{B2}) \rightarrow \beta(\text{A2})$. Para as ligas contendo Ag, além das reações já citadas pode-se observar a ocorrência de mais duas reações: reação de precipitação de Ag e a reação de dissolução de Ag. Os resultados obtidos mostraram também que, com o aumento da razão de aquecimento para as curvas DSC, algumas reações podem ser suprimidas.

4.3 Efeito das adições de Ag e Mn na variação da microdureza da liga Cu- 9%Al

A micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-6%Mn inicialmente recozida é mostrada na figura 32. Nesta figura podem-se observar duas regiões distintas como já discutido para as transições estáveis. Estas duas regiões foram caracterizadas como sendo a região da fase α e a região da fase complexa ($\gamma + T_3$).

Figura 32 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-6%Mn recozida.



Fonte: Elaborado pelo autor

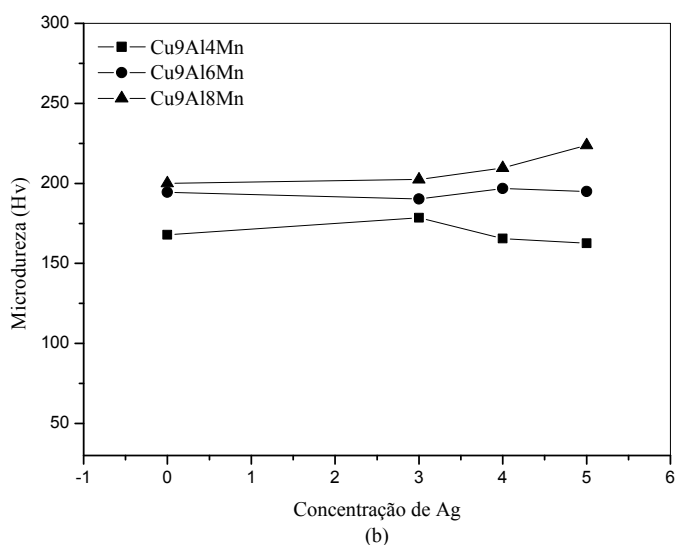
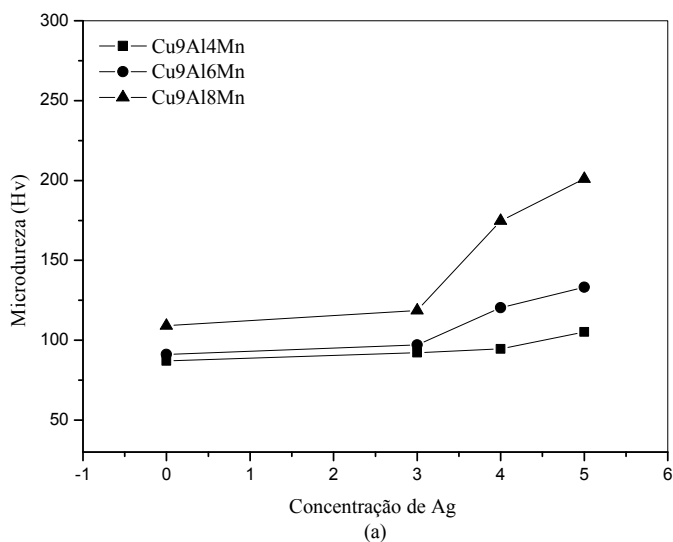
A figura 33 mostra as curvas de variação da microdureza em função da concentração de Ag para as ligas estudadas inicialmente recozidas. As medidas de dureza foram realizadas na região da fase α (figura 33-a) e na região da fase complexa (figura 33-b), como mostra a figura 32.

Na figura 33-a, referente às medidas realizadas na região da fase α , pode-se observar que a dureza das ligas aumenta com o teor de Ag e Mn. Estes resultados indicam que o aumento da dureza deve ser devido à dissolução de Ag e Mn na fase α . O aumento da dureza deve ser devido à maior precipitação de Ag e à maior concentração de Mn dissolvida nos precipitados de Ag.

Na figura 33-b, referente à variação da microdureza na região da fase complexa, obtida para as ligas inicialmente recozidas, pode-se verificar que para a liga Cu-9%Al-4%Mn ocorre a diminuição da microdureza com o aumento da concentração de Ag. Nestas ligas, as adições de Ag estão, em sua maioria, dissolvidas no Mn, sendo assim, para estas ligas verifica-se uma maior fração relativa da fase γ , o que deve diminuir a dureza da liga. Para a liga Cu-9%Al-6%Mn com adições de Ag o valor da microdureza é praticamente constante, indicando que na concentração de 6%Mn deve ocorrer o máximo de solubilidade da prata no manganês. Para a

liga Cu-9%Al-8%Mn verifica-se que a variação da microdureza aumenta com a concentração de Ag. Como a solubilidade máxima de Ag no Mn foi ultrapassada, este aumento deve ser devido à máxima precipitação de Ag na região da fase complexa.

Figura 33 - Gráficos da variação da microdureza em função da concentração de Ag para as ligas estudadas, considerando as medidas de dureza na região da fase α (a) e na região da fase complexa.

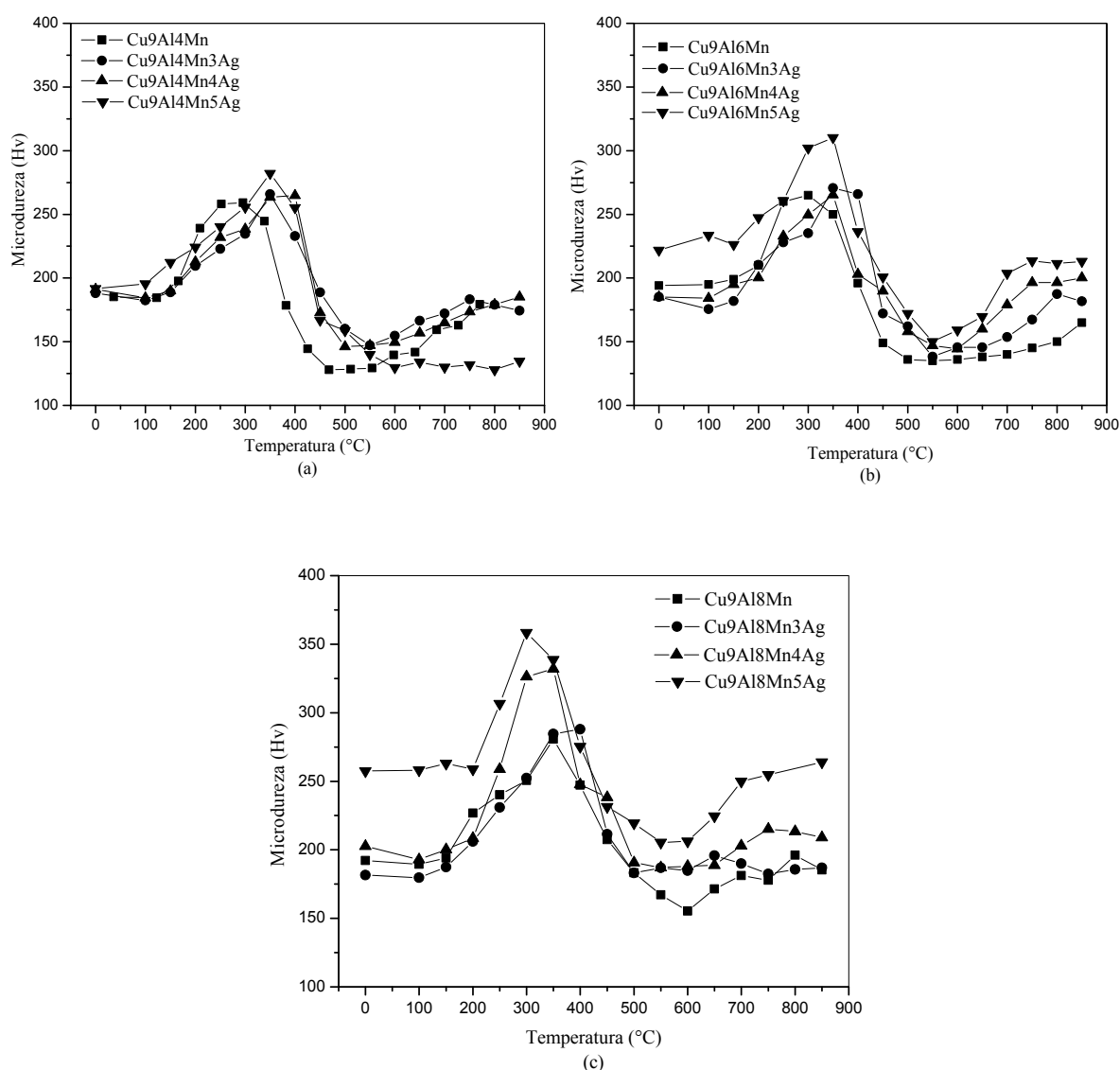


Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 34 mostra os gráficos de variação da microdureza da liga Cu-9%Al com adições de 4, 6 e 8%Mn e 3, 4 e 5%Ag em função da temperatura de têmpera. As ligas foram previamente submetidas a têmpera a partir de 850°C, foram deixadas em equilíbrio durante uma hora em cada temperatura e em seguida resfriadas em banho de gelo, caracterizando um processo isocrônico. Neste processo, os pontos iniciais das curvas de microdureza correspondem à fase martensítica, o que já foi observado nas micrografias obtidas por

microscopia eletrônica de varredura mostrada nas figuras 29, 30 e 31 e nos difratogramas de raios X mostrados na figura 28. Além disso, os gráficos da variação isocrônica da microdureza podem ser analisados considerando-se os resultados obtidos por DSC para amostras inicialmente submetidas a têmpera e mostrados nas figuras 25, 26 e 27.

Figura 34 - Gráficos da variação isocrônica da microdureza em função da temperatura de têmpera, obtido para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C.



Fonte: Elaborado pelo autor

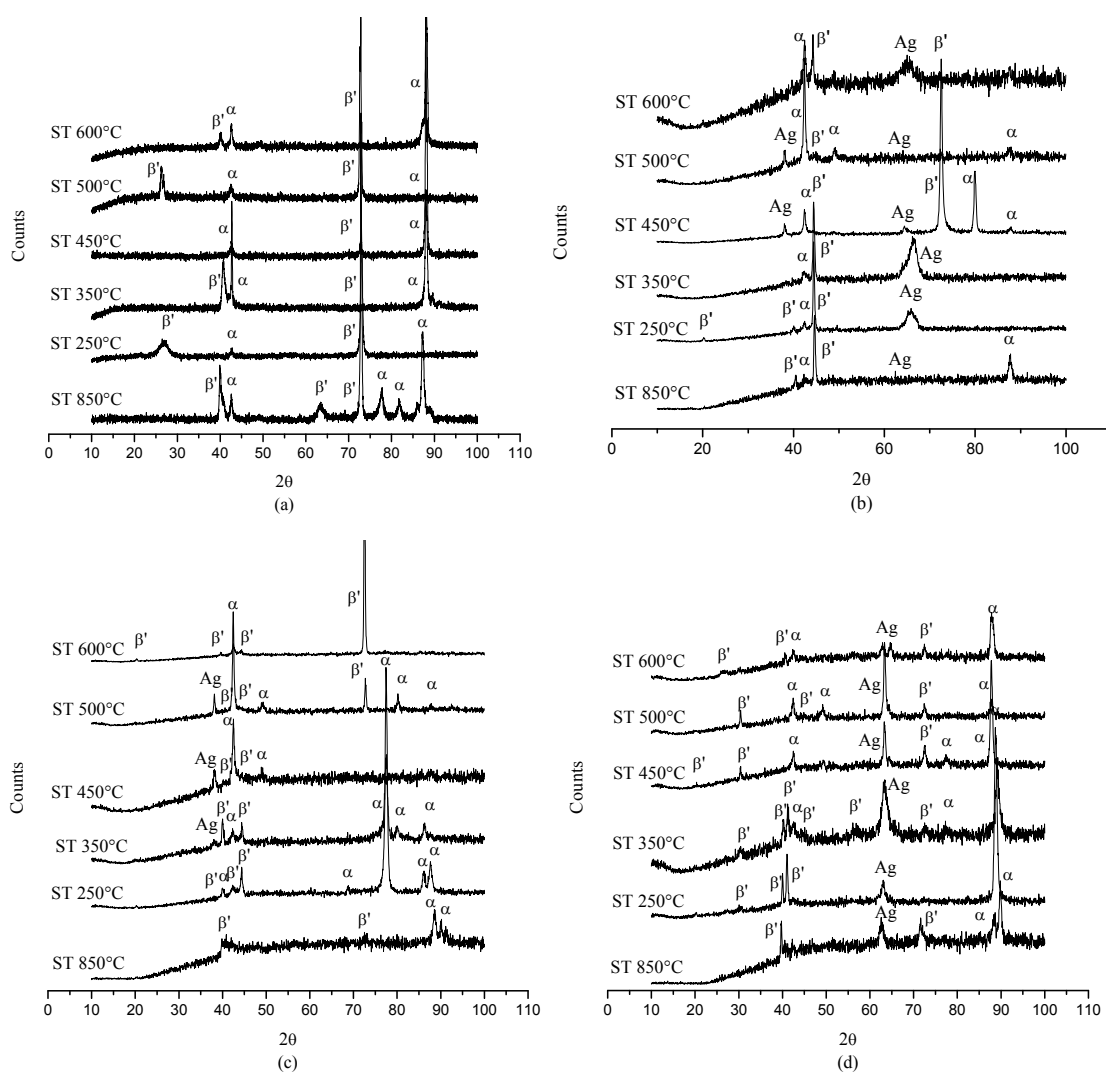
Nos gráficos da figura 34 pode-se observar um aumento na microdureza no intervalo de 250 a 350°C, onde o máximo do valor da dureza é observado. Neste intervalo, o aumento na dureza que está associado à precipitação da fase α sobre a fase martensítica (precipitação

bainítica)³⁸. Após o máximo da microdureza observado nas curvas mostrada na figura 34, pode-se observar uma diminuição dos valores da microdureza até em torno de 550°C. Esta diminuição dos valores da microdureza pode estar associada com a dissolução dos precipitados da fase α , juntamente com o desordenamento da fase martensítica. Ainda nos gráficos de variação da microdureza da figura 34, observa-se um aumento discreto dos valores de microdureza após a temperatura de 600°C. Este aumento da microdureza está associado à formação da fase martensítica resultante do processo de têmpera da fase β . Isso pode ser evidenciado verificando-se que os valores finais da dureza nas duas curvas da figura 34 são bastante próximos dos valores iniciais dessas curvas, que correspondem à dureza da fase martensítica, ponto de partida destas curvas.

As figuras 35, 36 e 37 mostram os difratogramas de raios X obtidos para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e posteriormente submetidas a têmperas sucessivas a partir de 250, 350, 450, 500 e 600°C. Estes difratogramas confirmam a sequência de reações propostas nas curvas isocrônicas de variação da microdureza mostradas na figura 34 e nos DSC das figuras 25, 26 e 27. O ponto inicial das curvas de DSC mostradas nas figuras 25, 26 e 27, nas curvas de variação de microdureza mostrada na figura 34 e nos difratogramas de raios X mostrados nas figuras 28, 35, 36 e 37 correspondem a fase martensítica cuja microestrutura é mostrada nas figuras 29, 30 e 31. A fase martensítica foi obtida a partir da têmpera na fase β de alta temperatura.

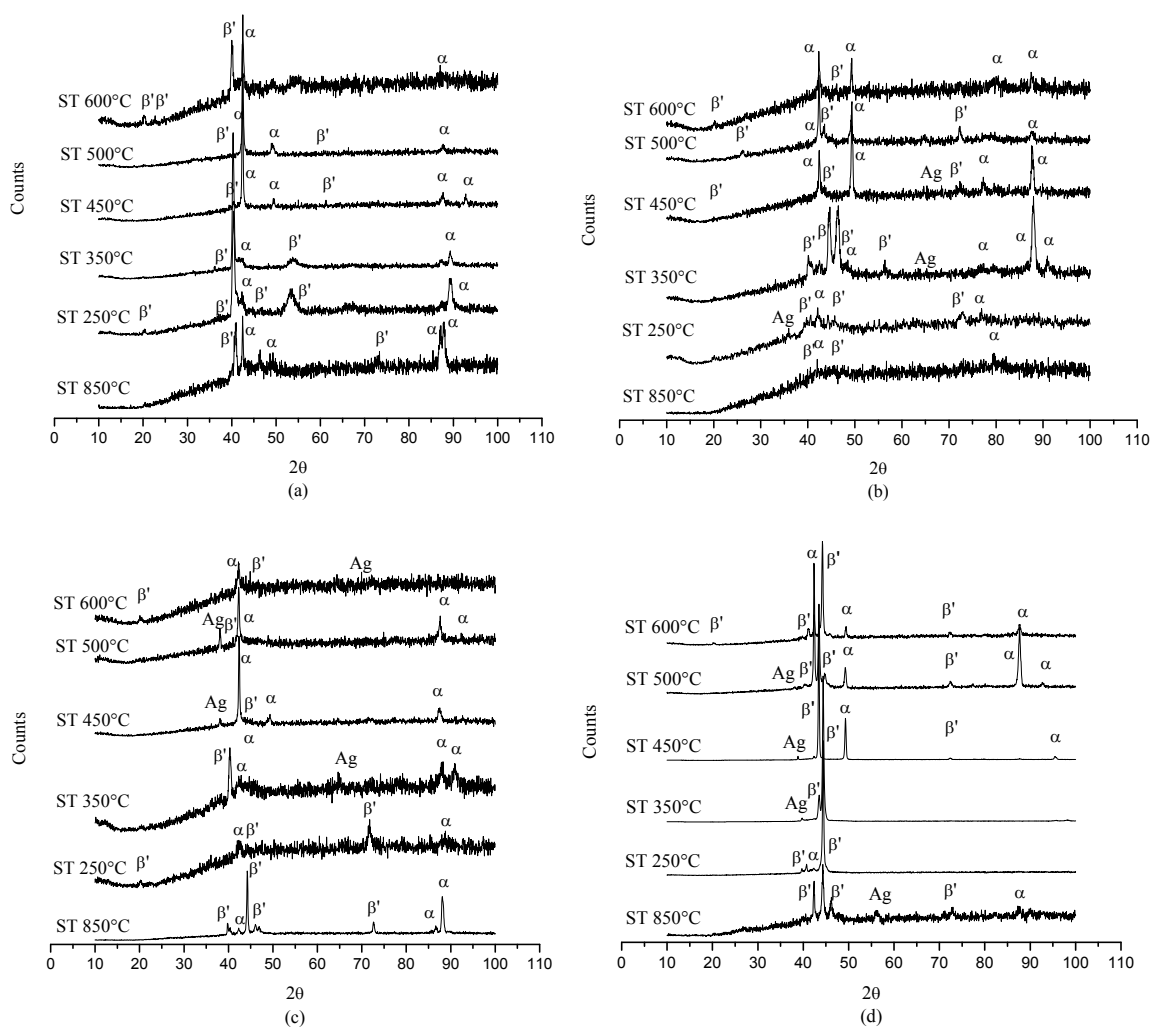
Os difratogramas de raios X das figuras 35, 36 e 37 mostram que na maioria das ligas, os difratogramas obtidos a 600°C não apresentam mais a raia de difração da fase rica em Ag, o que confirma a discussão das curvas de DSC, mostrados nas figuras 25, 26 e 27, quanto à dissolução dos precipitados de Ag, em torno de 510°C.

Figura 35 - Difratomogramas de raios X obtidos para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C (ST 850°C) e posteriormente submetidas a têmpera nas temperaturas de 250, 350, 450, 500 e 600°C: a) Cu-9%Al-4%Mn, b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn.



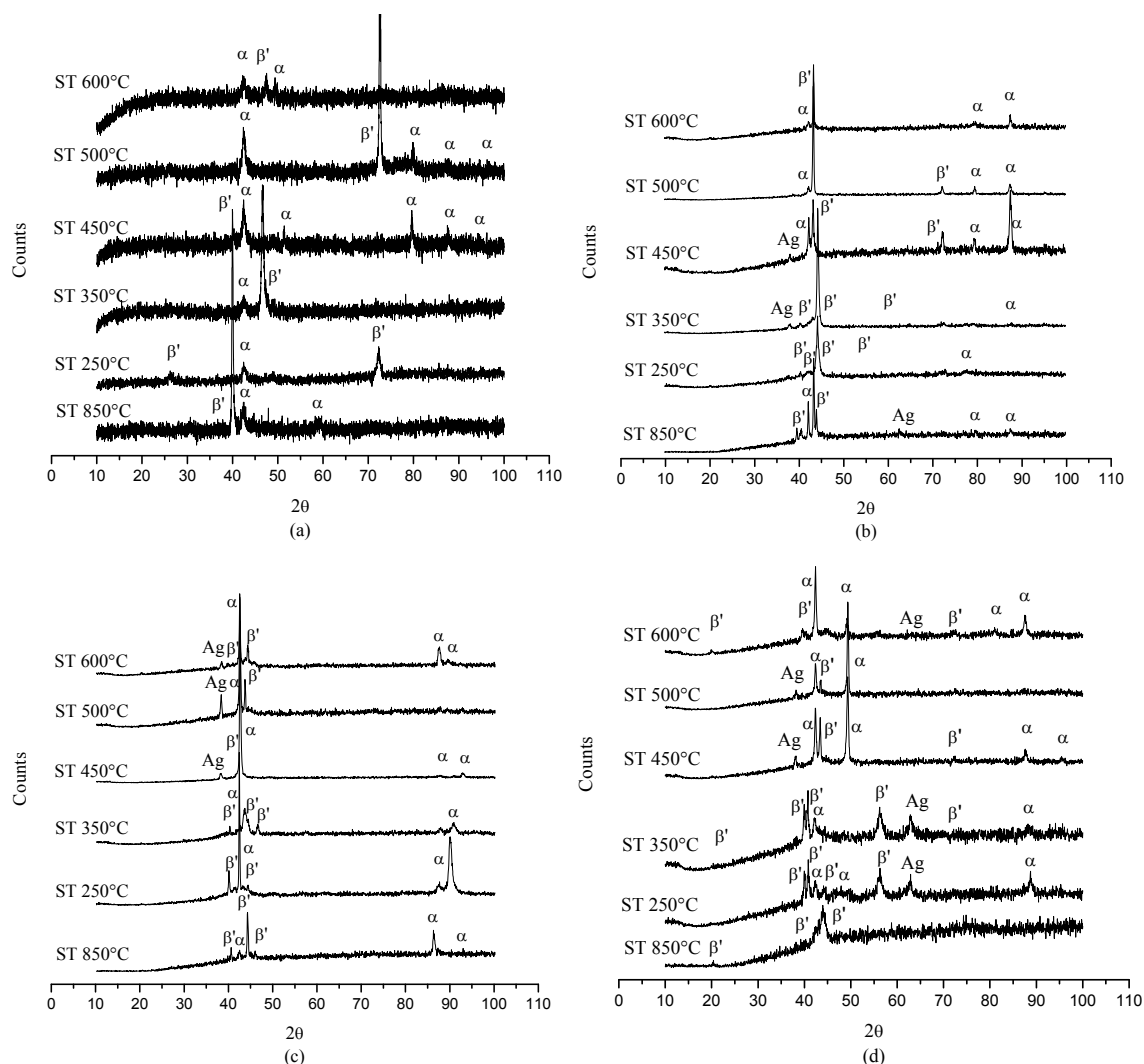
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 36 - Difratomogramas de raios X obtidos para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C (ST 850°C) e posteriormente submetidas a têmpera nas temperaturas de 250, 350, 450, 500 e 600°C: a) Cu-9%Al-6%Mn, b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn.



Fonte: Elaborado pelo autor

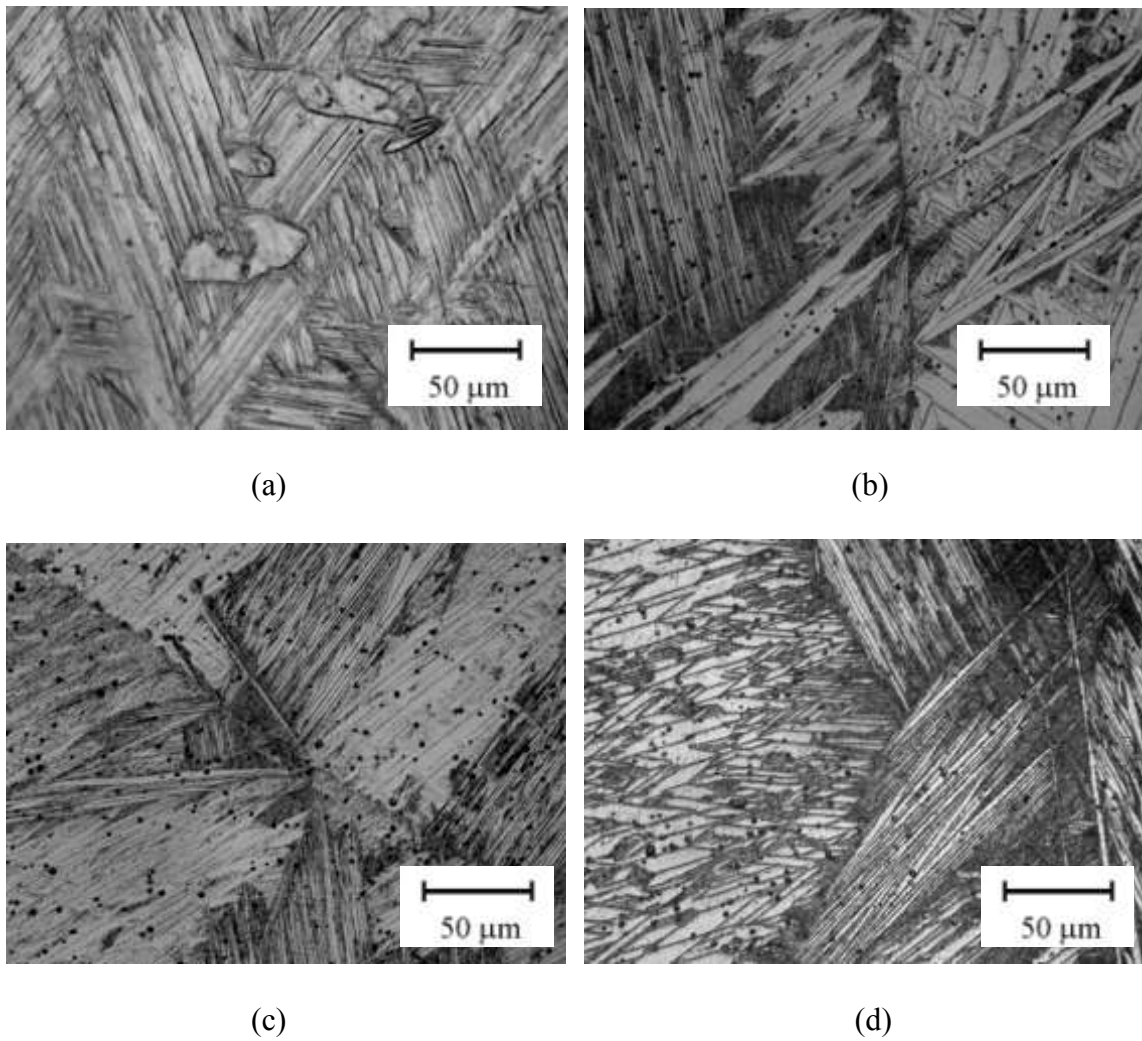
Figura 37 - Difratomogramas de raios X obtidos para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 C (ST 850 C) e posteriormente submetidas a têmpera nas temperaturas de 250, 350, 450, 500 e 600 C: a) Cu-9%Al-8%Mn, b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn.



Fonte: Elaborado pelo autor

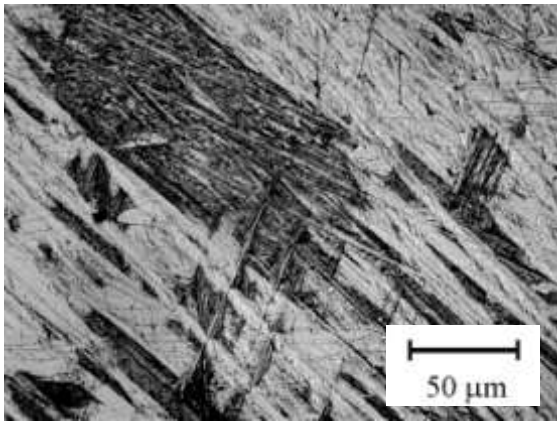
As figuras 38, 39 e 40 mostram as micrografias obtidas por microscopia óptica para as ligas estudadas, inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 C e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 250 C. As microestruturas mostradas correspondem ao início da transição bainítica observada nas curvas DSC, mostradas nas figuras 25, 26 e 27, e ao início do aumento da variação isocr nica da microdureza, mostrado na figura 34. Nestas micrografias podem-se observar placas entre as agulhas da fase martensítica, estas placas são precipitados da fase α na fase martensítica, que propiciam um aumento na microdureza das ligas estudadas, como verificado nas curvas de variação isocr nica da microdureza.

Figura 38 - Micrografias obtidas por microscopia óptica para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 250°C:
(a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e
(d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn.

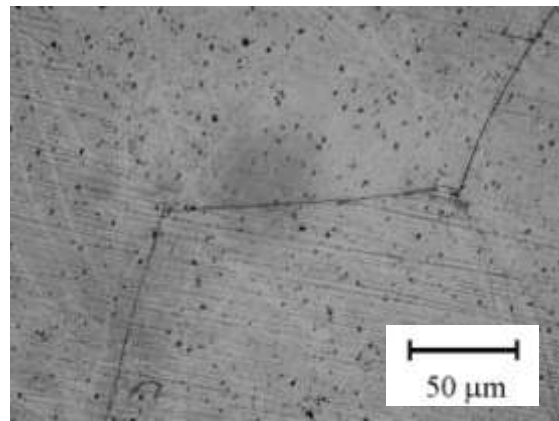


Fonte: Elaborado pelo autor

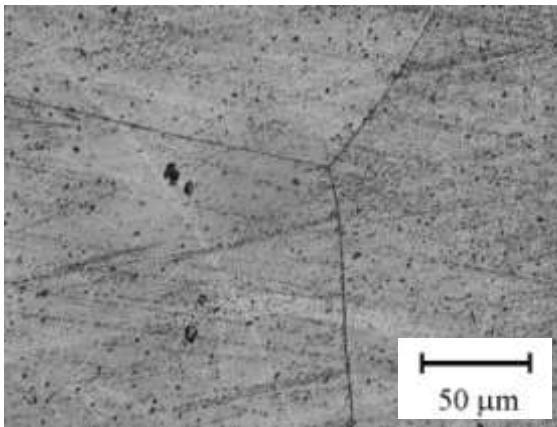
Figura 39 - Micrografias obtidas por microscopia óptica para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 250°C:
(a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e
(d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn.



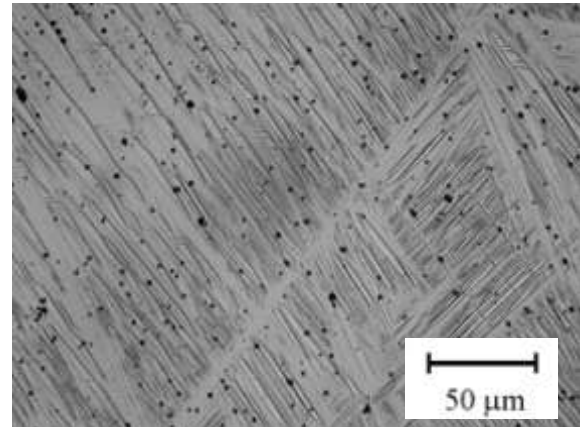
(a)



(b)



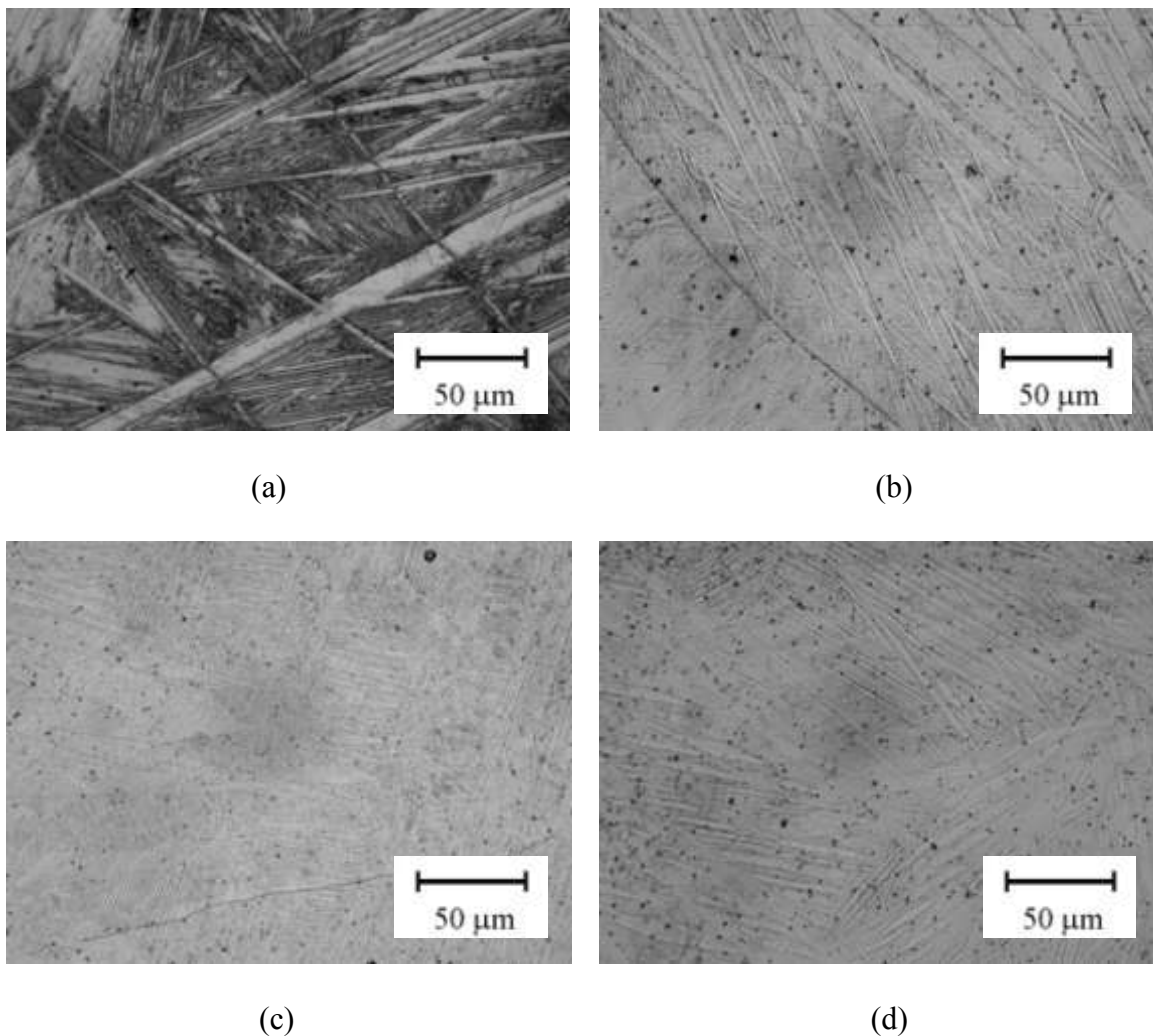
(c)



(d)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 40 - Micrografias obtidas por microscopia óptica para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 250°C: (a) Cu-9%Al-8%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn.

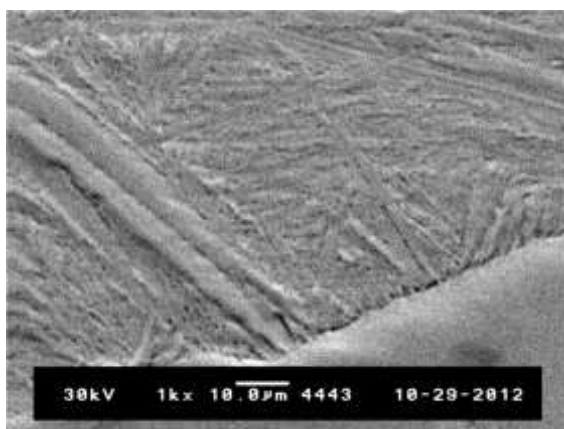


Fonte: Elaborado pelo autor

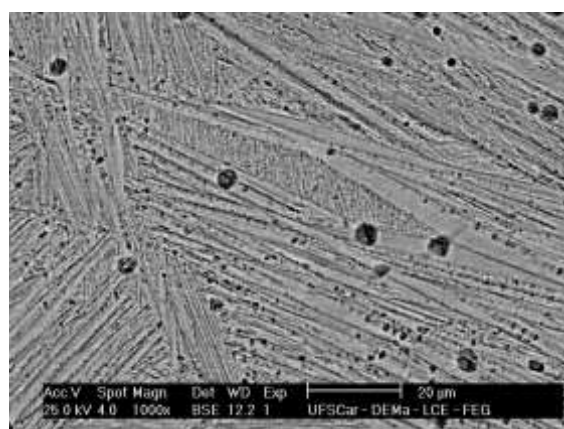
As figuras 41, 42 e 43 mostram as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 450°C. Nestas micrografias pode-se observar a microestrutura da fase martensítica (forma de agulhas) e da fase α precipitada na fase martensítica. Nestas micrografias pode-se ainda verificar pequenos pontos brancos. A figura 44-a mostra a micrografia por microscopia eletrônica de varredura nas mesmas condições daquelas obtidas para as figuras 41, 42 e 43, para a liga Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn com um aumento de 10000X. Nesta figura os pequenos pontos brancos ficam melhor definidos e foram associados com a reação de precipitação de Ag nas amostras, como indica o espectro de

EDS obtido para a liga Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn mostrado na figura 44-b. Estes resultados confirmam a reação de precipitação de Ag como discutido nas curvas DSC mostradas nas figuras 25, 26 e 27.

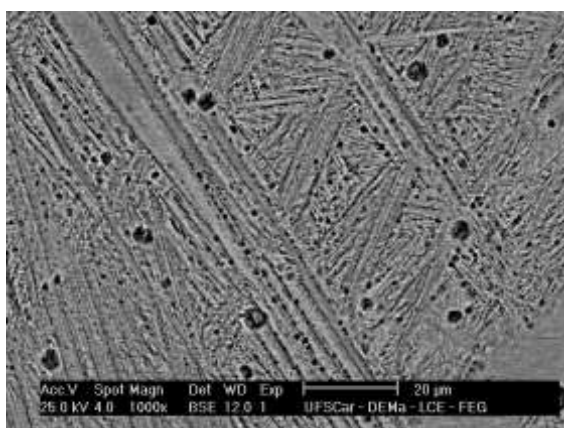
Figura 41 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 450°C: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn.



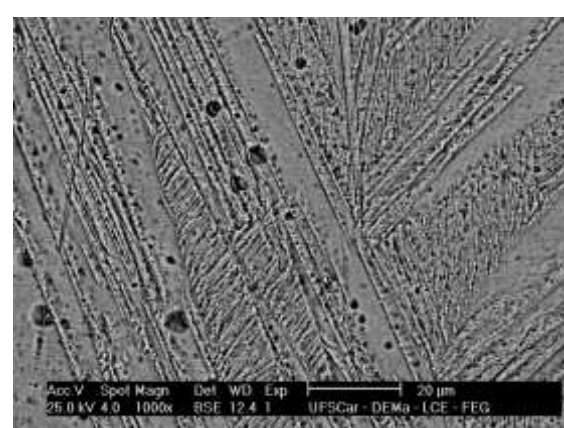
(a)



(b)



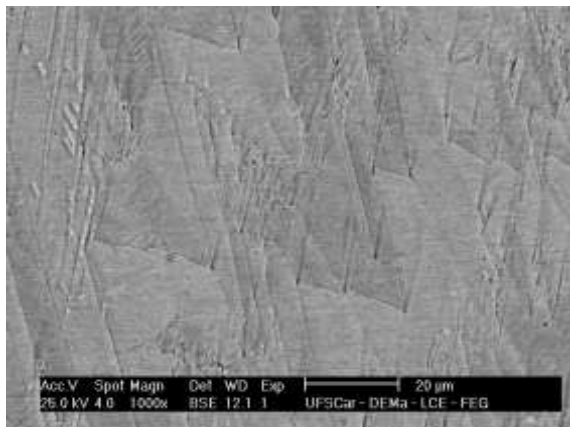
(c)



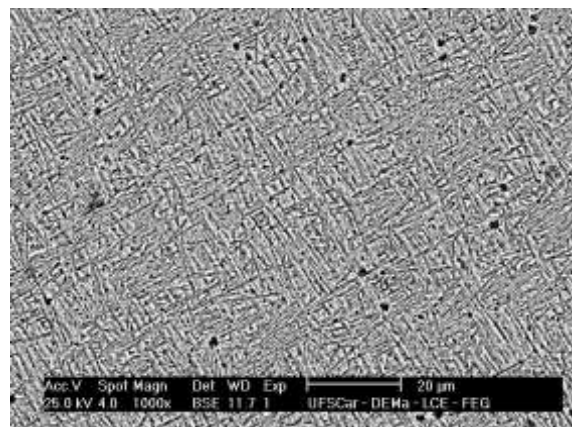
(d)

Fonte: Elaborado pelo autor

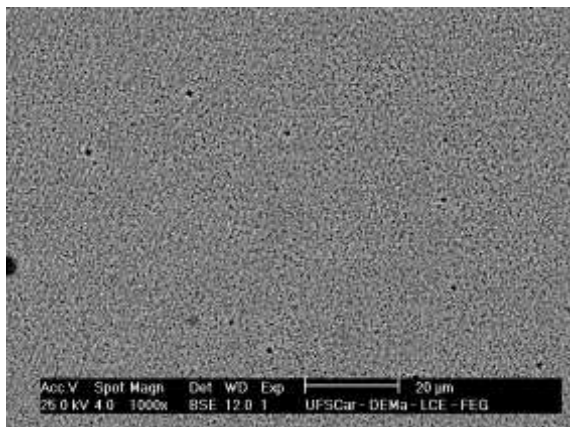
Figura 42 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 450°C: (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn.



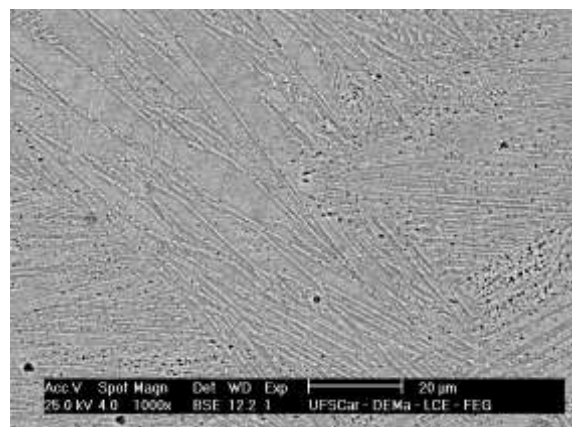
(a)



(b)



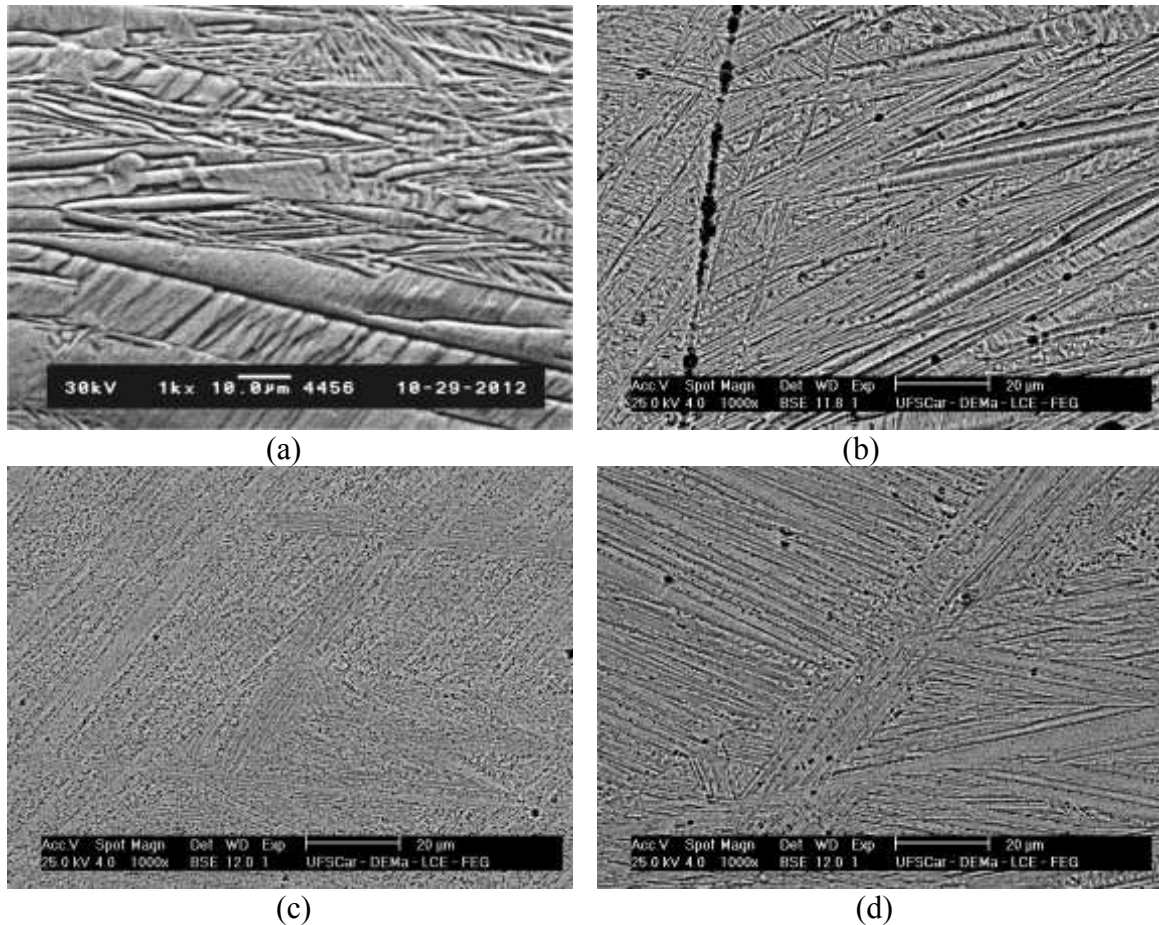
(c)



(d)

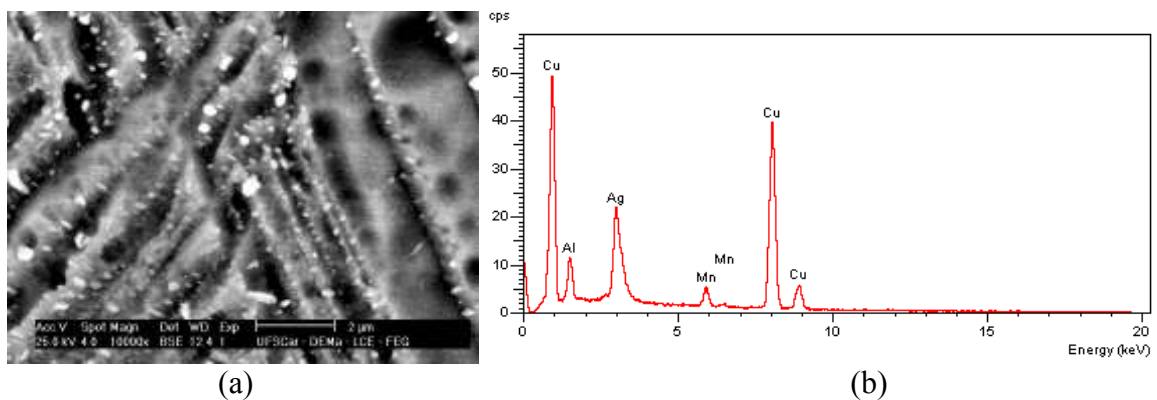
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 43 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 450°C: (a) Cu-9%Al-8%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn.



Fonte: Elaborado pelo autor

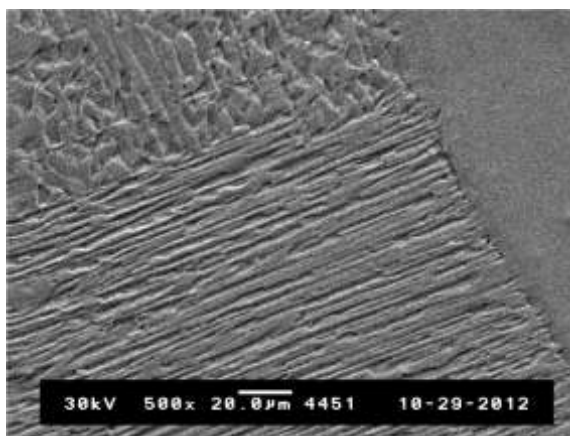
Figura 44 - (a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura com um aumento de 10000X para a liga Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente submetida a têmpera a partir de 450°C. (b) EDS na região mostrada na micrografia eletrônica da figura 44-a.



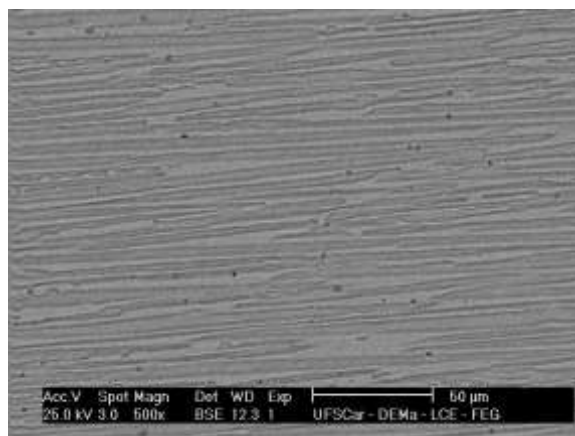
Fonte: Elaborado pelo autor

As figuras 45, 46 e 47 mostram as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 600°C. Nestas micrografias pode-se observar a microestrutura da fase martensítica e da fase α , confirmando assim a discussão proposta das curvas DSC mostradas nas figuras 25, 26 e 27, nas curvas de variação isocronica da microdureza mostradas na figura 34 e nos difratogramas de raios X mostrados nas figuras 35, 36 e 37.

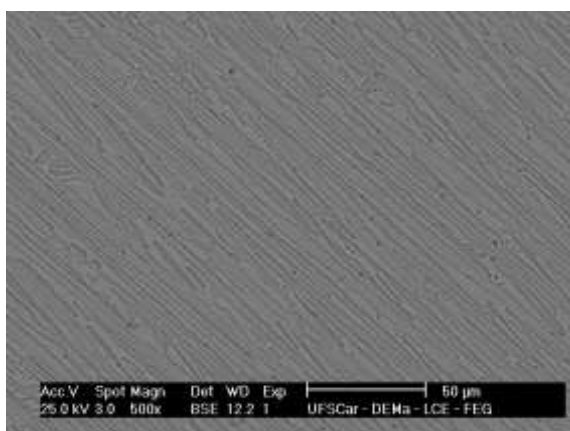
Figura 45 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 600°C: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn.



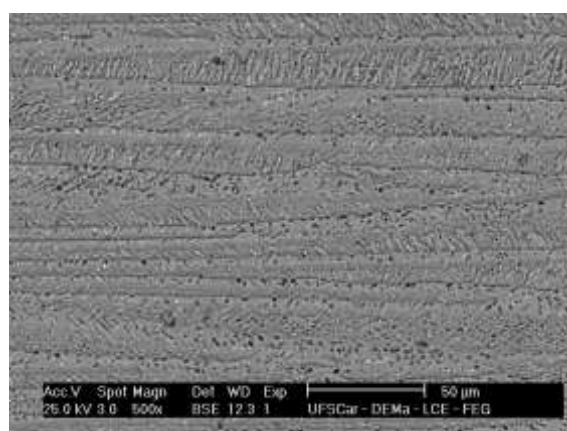
(a)



(b)



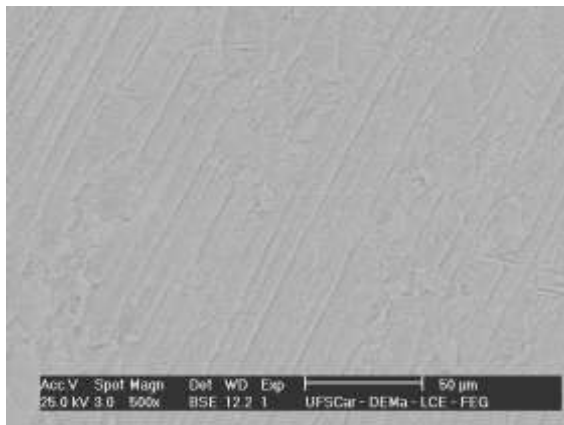
(c)



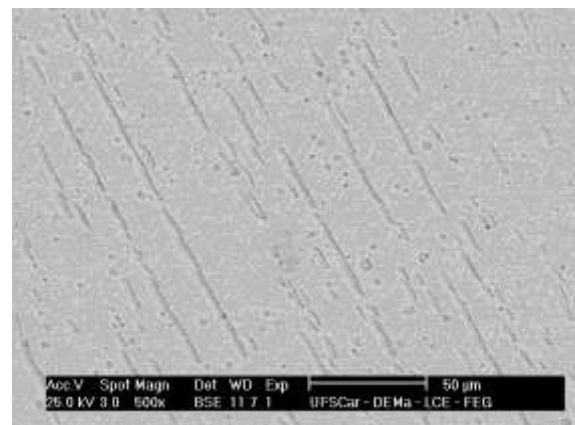
(d)

Fonte: Elaborado pelo autor

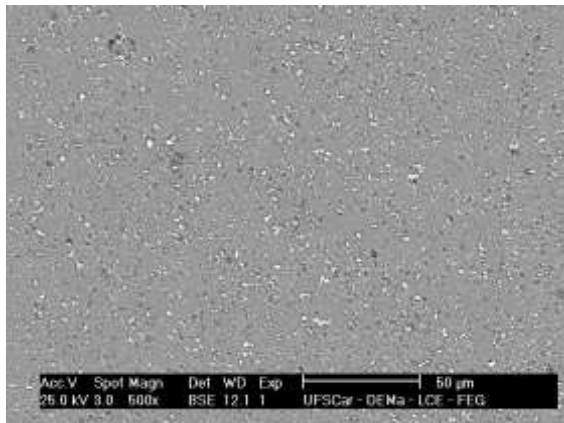
Figura 46 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 600°C: (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn.



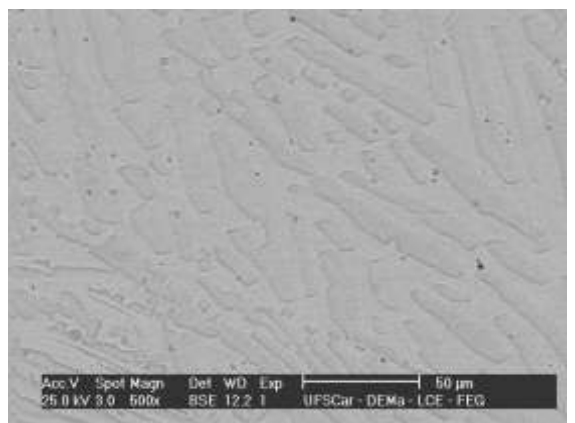
(a)



(b)



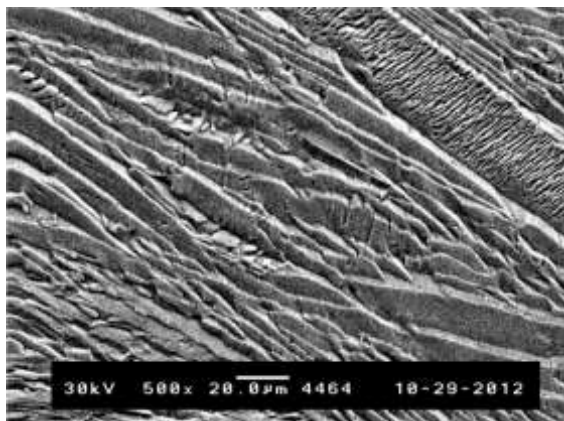
(c)



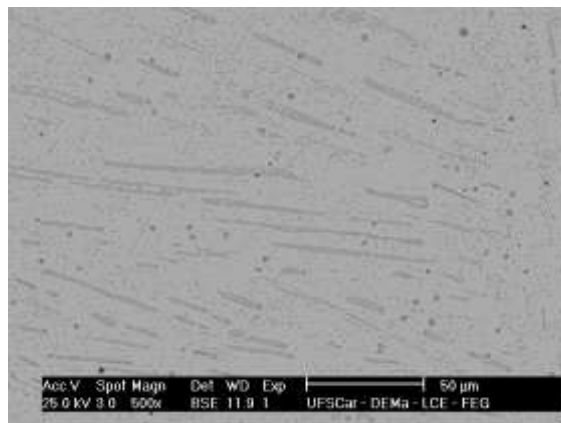
(d)

Fonte: Elaborado pelo autor

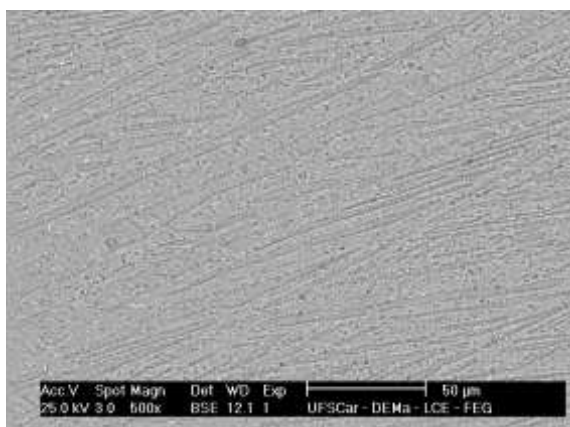
Figura 47 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 600°C: (a) Cu-9%Al-8%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn.



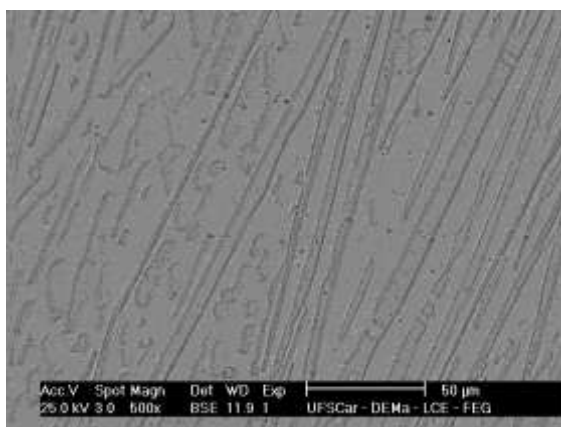
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados da variação da microdureza obtidos para as ligas recozidas mostraram que a dureza do grão da fase α aumenta com as adições de Ag e Mn, indicando que este aumento da dureza corresponde à dissolução de Ag e Mn na fase α . O aumento da dureza está associado à maior precipitação de Ag e à maior concentração de Mn dissolvida nos precipitados de Ag. Os resultados da variação da microdureza obtidos para as ligas submetidas a têmpera mostraram um aumento dos valores da dureza no intervalo temperatura de 250 a 350°C, que corresponde a reação de precipitação da fase α sobre a fase martensítica (transformação bainítica).

4.4 Efeito das adições de Ag e Mn na variação da resistividade elétrica da liga Cu-9%Al

Para os ensaios de resistividade elétrica, as ligas estudadas foram submetidas a recozimento, e em seguida, as amostras foram inseridas num porta-amostra dentro do forno que está acoplado com um nanomultímetro e uma fonte de corrente contínua. As amostras foram aquecidas até a temperatura de 700°C e posteriormente resfriadas a uma razão média em torno de 5,0°Cmin⁻¹. Então, a diferença de potencial foi medida durante o resfriamento das amostras, e a partir das relações mostradas nas equações (7) e (8)

$$U = Ri \quad (8)$$

onde na equação (7), U é a variação da ddp aplicada, R é a resistência e i é a corrente elétrica,

$$\rho = R\ell/A \quad (9)$$

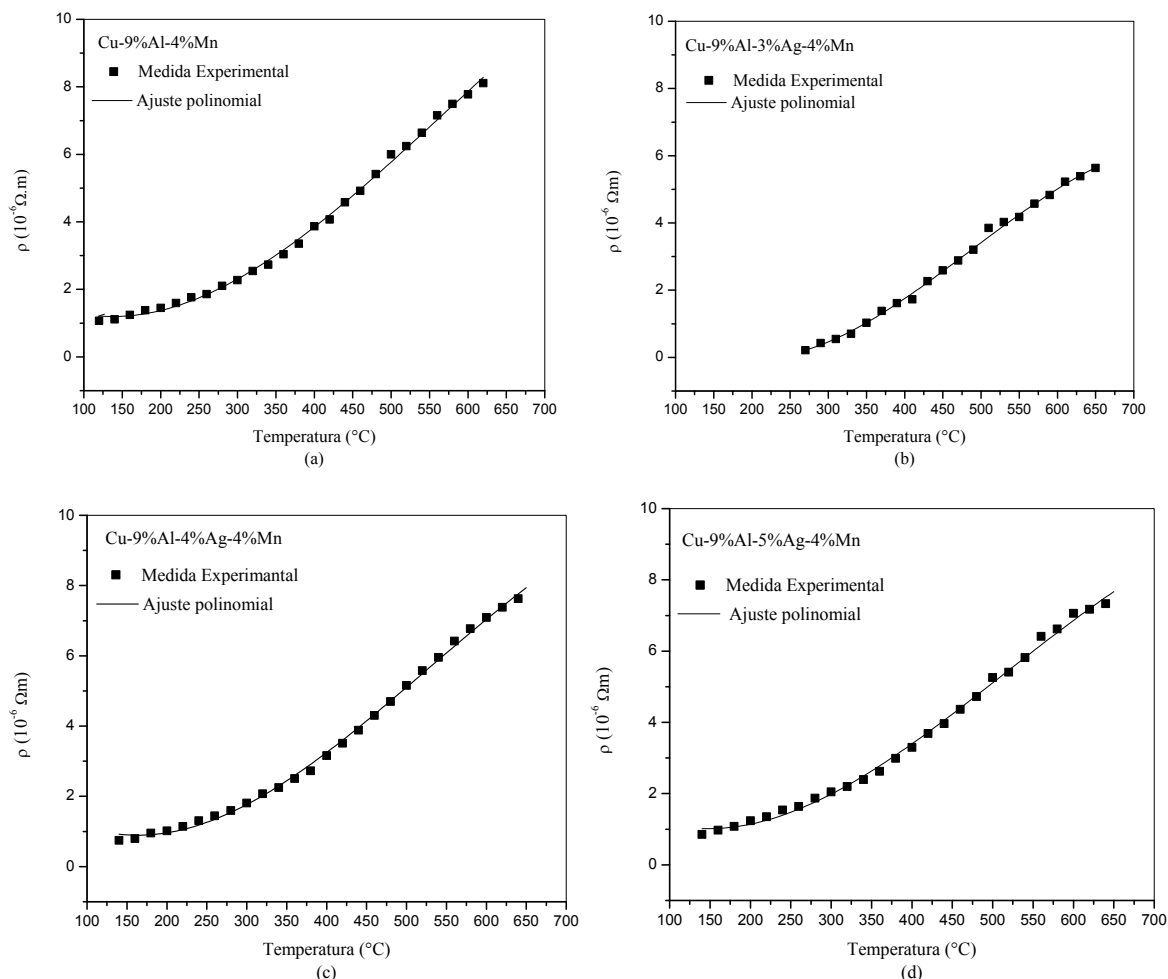
onde na equação (8), ρ é a resistividade elétrica, R é a resistência, ℓ o comprimento e A é a área da liga. A partir destas duas relações foi possível determinar a variação da resistividade elétrica nas amostras. Os pontos experimentais foram ajustados a uma função polinomial, sem que este ajuste altere os dados experimentais, apenas para melhor visualização da forma da curva.

As figuras 48 e 49 mostram as curvas de variação da resistividade elétrica obtidas para as ligas Cu-9%Al-4%Mn e Cu-9%Al-6%Mn com adições de Ag, respectivamente. A leitura deste gráfico deve ser feita de acordo com a diminuição da temperatura.

Não foi possível realizar as medidas de resistividade elétrica para as ligas Cu-9%Al-8%Mn com adições de Ag, uma vez que, para a confecção dos corpos de prova é necessário uma laminação mais intensa (laminação de 30 a 50%) e, estas ligas são susceptíveis a trincas e rachaduras durante este processo.

Nos gráficos mostrados nas figuras 48 e 49, o ponto de partida é a fase β e é possível observar um desvio do comportamento linear abaixo de 400 °C. O comportamento linear da resistividade com a temperatura corresponde ao comportamento de um metal puro, no qual não ocorra nenhuma mudança estrutural⁴¹. Os desvios observados nas figuras 48 e 49 correspondendo a um decréscimo na resistividade, devem estar associados com uma transição para uma fase mais ordenada.

Figura 48 - Curvas da variação da resistividade elétrica obtidas durante o resfriamento das amostras para as ligas: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn.



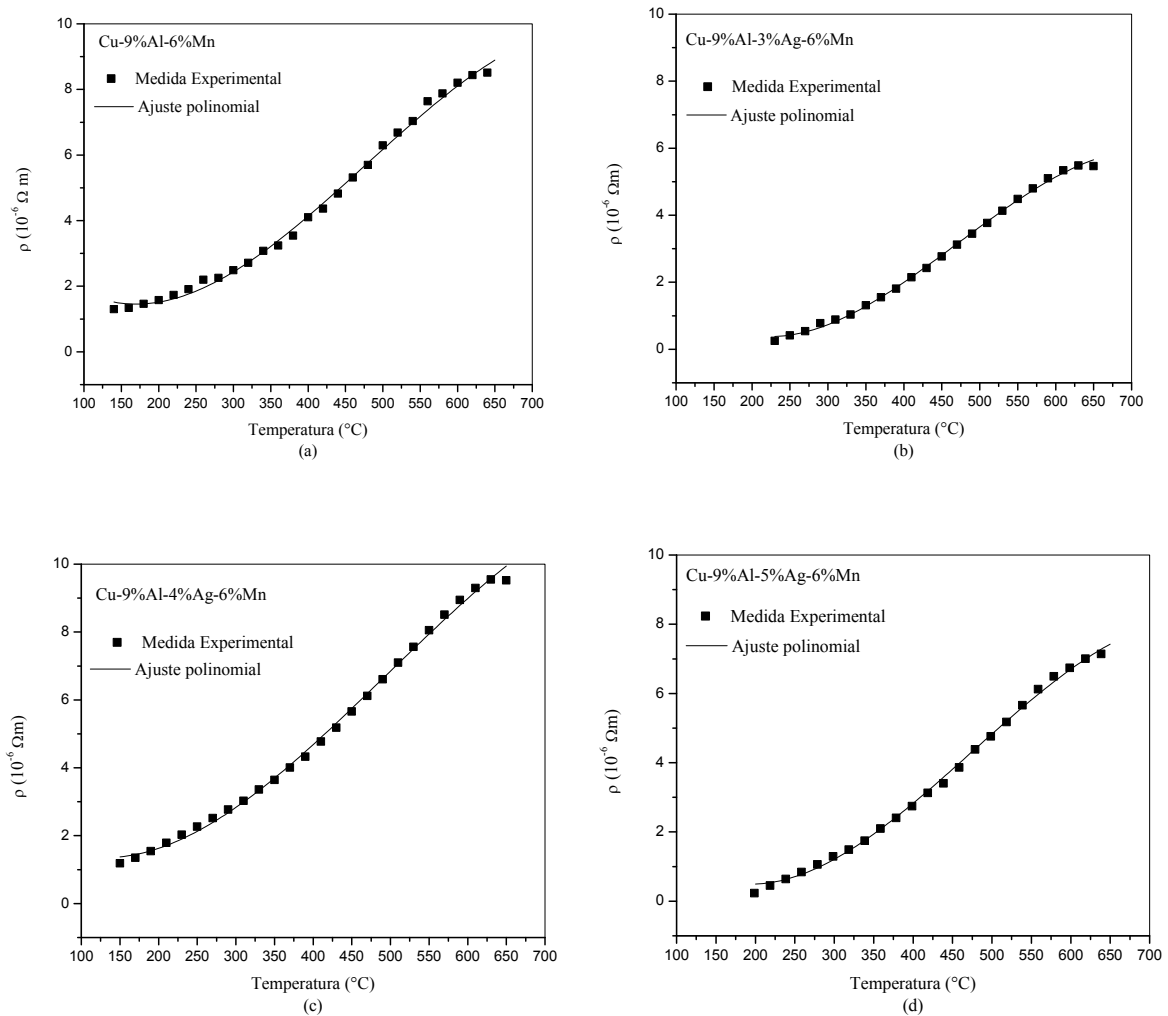
Fonte: Elaborado pelo autor

As figuras 50 e 51 mostram os gráficos da variação da temperatura de transição e da medida da resistividade elétrica, respectivamente, observados a partir do desvio da linearidade das curvas de variação da resistividade elétrica com a temperatura, mostradas nas figuras 48 e 49.

Os resultados das medidas de resistividade elétrica com o resfriamento mostrados nas figuras 48 e 49, obtidos para as ligas estudadas inicialmente recozidas mostraram um desvio do comportamento linear, abaixo de 400°C. Este desvio está associado com uma transição para uma fase mais ordenada, a transição B2-DO₃(L₂₁)⁴¹. Os resultados obtidos a partir da figura 50 mostrou que as adições de Ag aumentam os valores da temperatura de transição em relação às ligas ternárias e que com o aumento da adição crescente de Ag a temperatura de transição diminui, onde o maior valor obtido da temperatura de transição foi para as ligas com

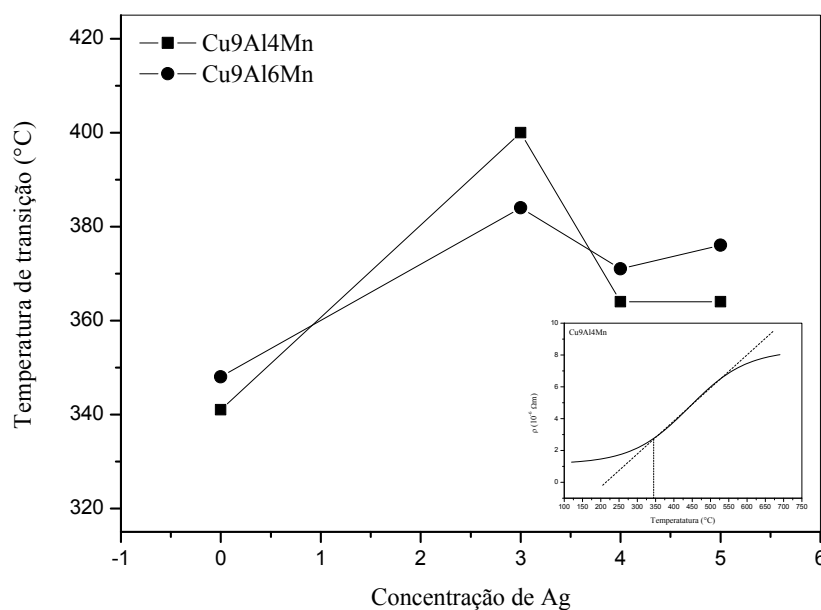
adição de 3%Ag. Os resultados obtidos a partir da figura 51 mostrou que as adições de Ag alteram os valores da resistividade elétrica e que as ligas que apresentaram os menores valores de resistividade foram para as ligas com adição de 3%Ag. Estes resultados indicaram que as adições de 3, 4 e 5%Ag às ligas Cu-9%Al-4%Mn e Cu-9%Al-6%Mn modificam os valores da resistividade das ligas e, que a adição de 3%Ag é aquela mais eficaz na redução da resistividade e no aumento da temperatura de transição, o que conduz a um maior grau de ordem nas ligas Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn e Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn provavelmente devido a uma maior interação de Mn-Ag na matriz.

Figura 49 - Curvas da variação da resistividade elétrica obtidas durante o resfriamento das amostras para as ligas: (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn.



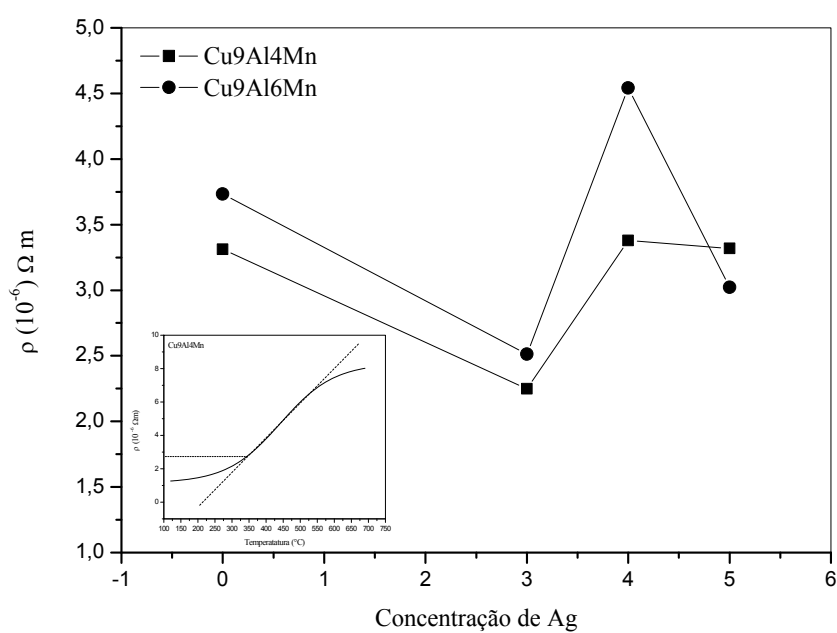
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 50 - Gráficos da variação da temperatura de transição em função da concentração de Ag, obtidos a partir das curvas de resistividade elétrica mostradas nas figuras 48 e 49 e em destaque para a liga Cu-9%Al-4%Mn (Fig. 48-a).



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 51 - Gráficos da variação da resistividade elétrica em função da concentração de Ag, obtidos a partir das curvas de resistividade elétrica mostradas nas figuras 48 e 49 e em destaque para a liga Cu-9%Al-4%Mn (Fig. 48-a).



Fonte: Elaborado pelo autor

4.5 Efeito das adições de Ag e Mn no envelhecimento isotérmico da liga Cu-9%Al

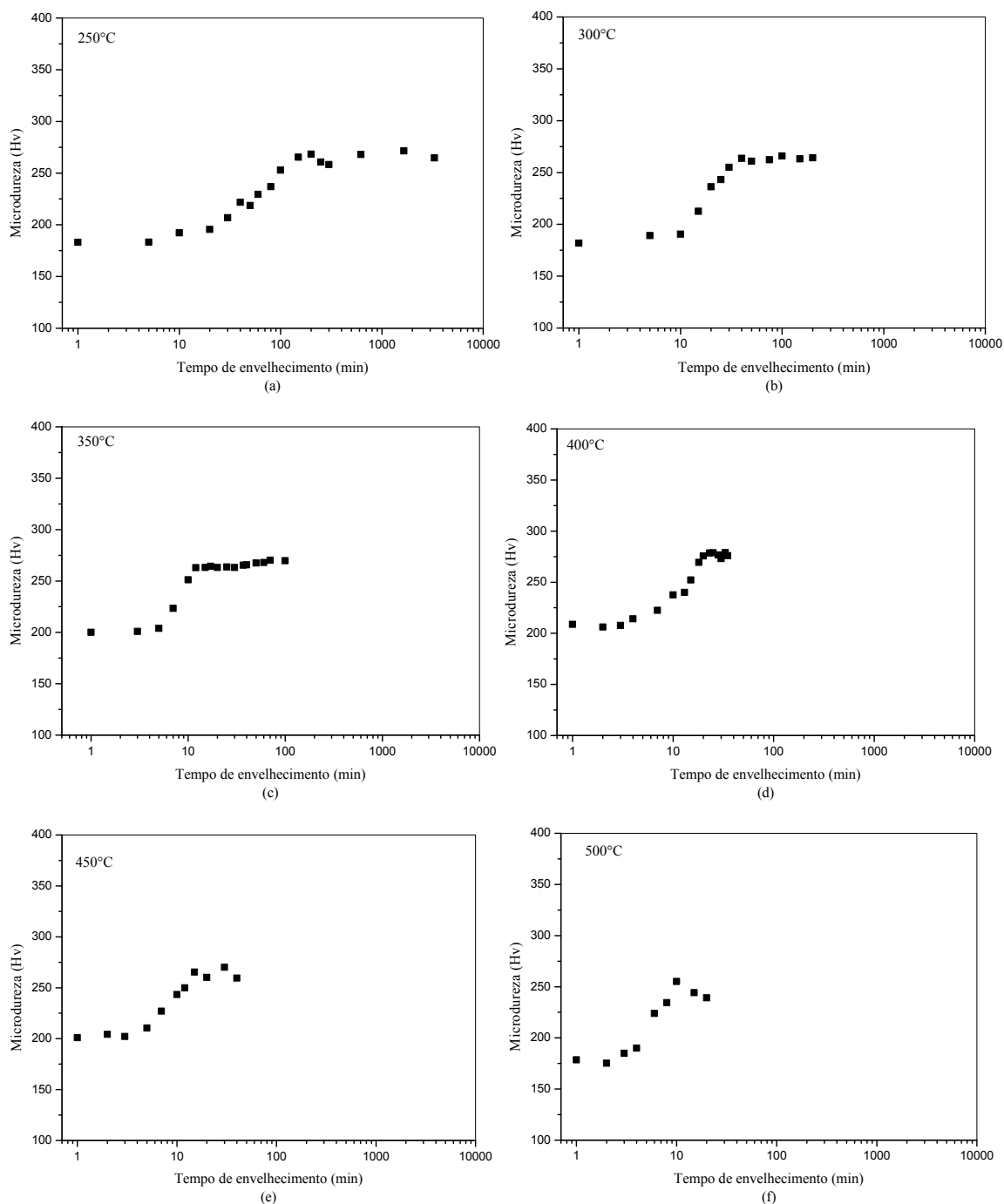
Para o estudo do envelhecimento da fase martensítica nas ligas do sistema Cu-Al-Ag-Mn com adições de 9%Al (m/m), 3, 4 e 5 %Ag (m/m) e 4, 6 e 8 %Mn (m/m) foram escolhidas seis temperaturas no intervalo de 250 a 500°C, a partir das curvas isocrônicas da variação da microdureza, mostradas na figura 34. As figuras 52 a 63 mostram as curvas de variação da microdureza em função do tempo de envelhecimento para as ligas Cu-9%Al-4%Mn (fig. 52), Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn (fig. 53), Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn (fig. 54), Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn (fig. 55), Cu-9%Al-6%Mn (fig. 56), Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn (fig. 57), Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn (fig. 58), Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn (fig. 59), Cu-9%Al-8%Mn (fig. 60), Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn (fig. 61), Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn (fig. 62), Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn (fig. 63) nas temperaturas escolhidas. Todas as amostras das ligas foram inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C e em seguida envelhecidas isotermicamente nas temperaturas de 250, 300, 350, 400, 450 e 500°C.

Nestas figuras pode-se observar que o aumento de dureza foi sempre precedido de um período de incubação, que diminui com o aumento da temperatura de envelhecimento. A estabilização da dureza, nas curvas de envelhecimento, é atingida mais rapidamente com o aumento da temperatura. É possível verificar ainda que os valores de dureza inicial e de estabilização permanecem praticamente constantes com a variação da temperatura de envelhecimento, e esses valores estão de acordo com aqueles verificados no ponto inicial e no máximo das curvas isocrônicas mostradas na figura 34.

O valor atingido na estabilização da dureza observado, nas curvas, parece ser maior para as ligas com adições de Ag do que para as ligas Cu-9%Al-4%Mn, Cu-9%Al-6%Mn e Cu-9%Al-8%Mn. Este efeito deve estar associado com a precipitação de Ag junto com a fase bainítica.

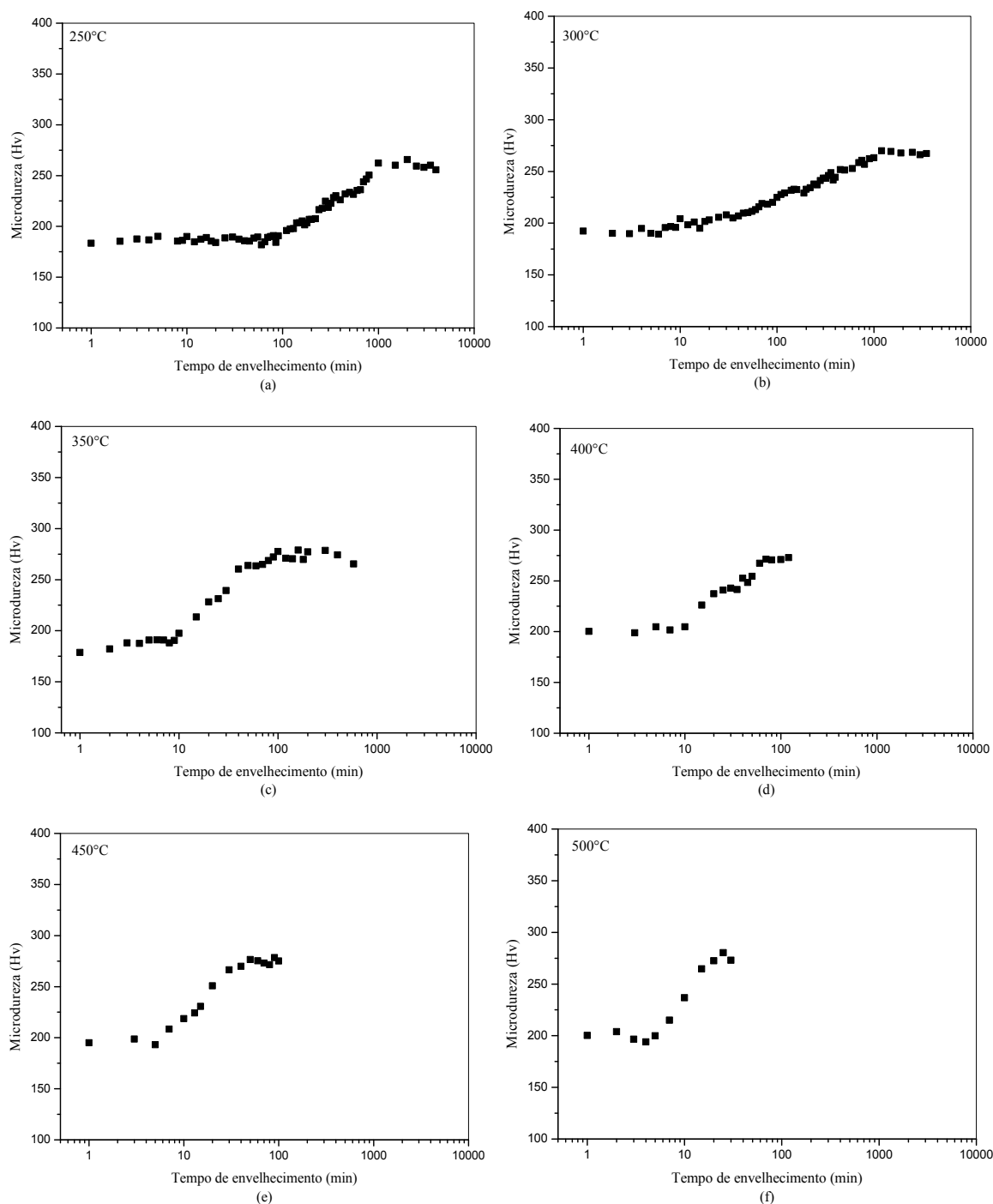
Segundo os dados obtidos por DSC mostrados nas figuras 25, 26 e 27 e pelas curvas de variação da microdureza com a temperatura de têmpera mostradas na figura 34, as reações que ocorrem durante o aquecimento das ligas estudadas, inicialmente submetidas a têmpera, são as seguintes: a reação de precipitação da fase α , decomposição da fase martensítica e a precipitação da fase rica em Ag.

Figura 52 - Gráficos da variação de microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidos para a liga Cu-9%Al-4%Mn envelhecida nas temperaturas: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C.



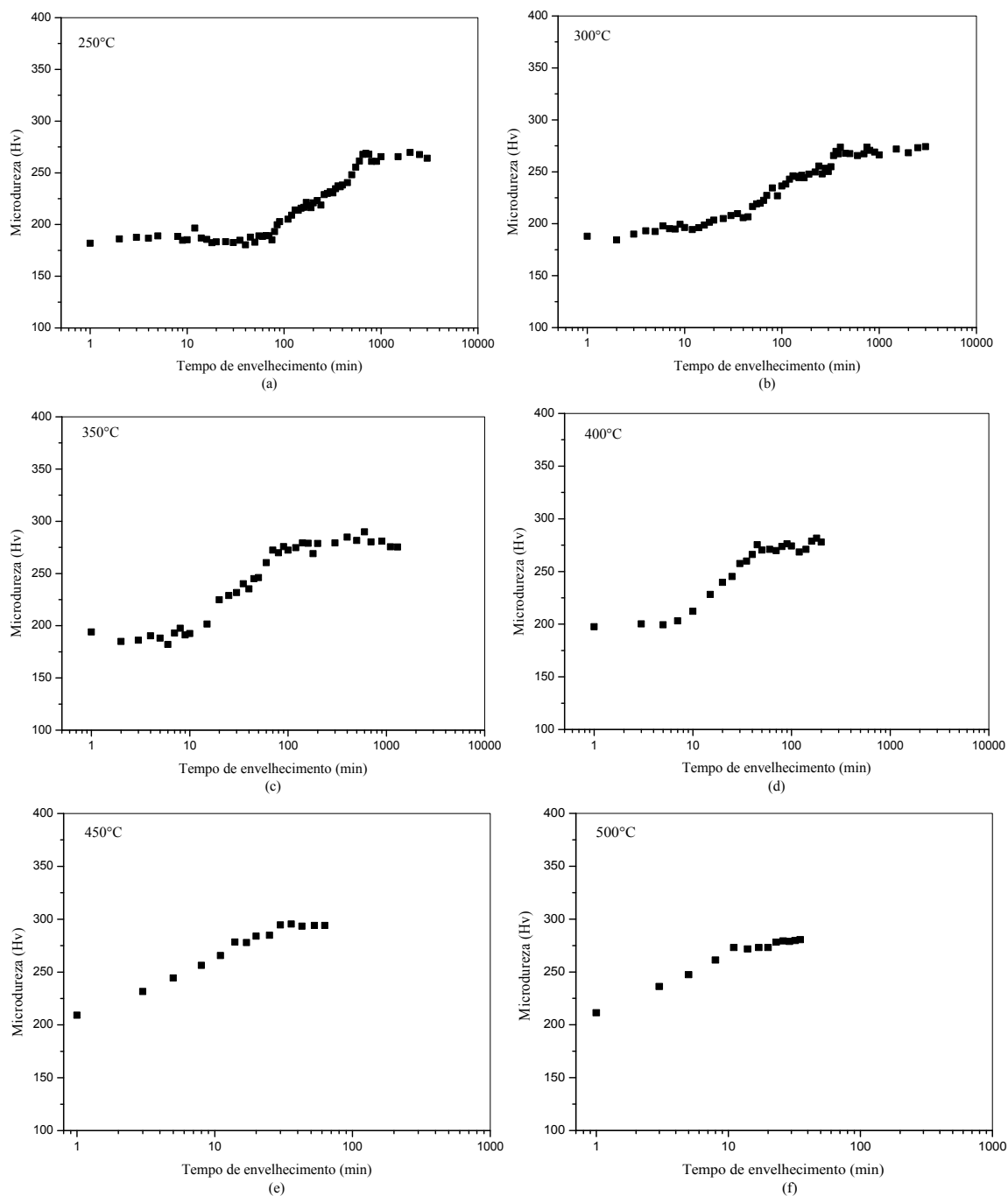
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 53 - Gráficos da variação de microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidos para a liga Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn envelhecida nas temperaturas: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C.



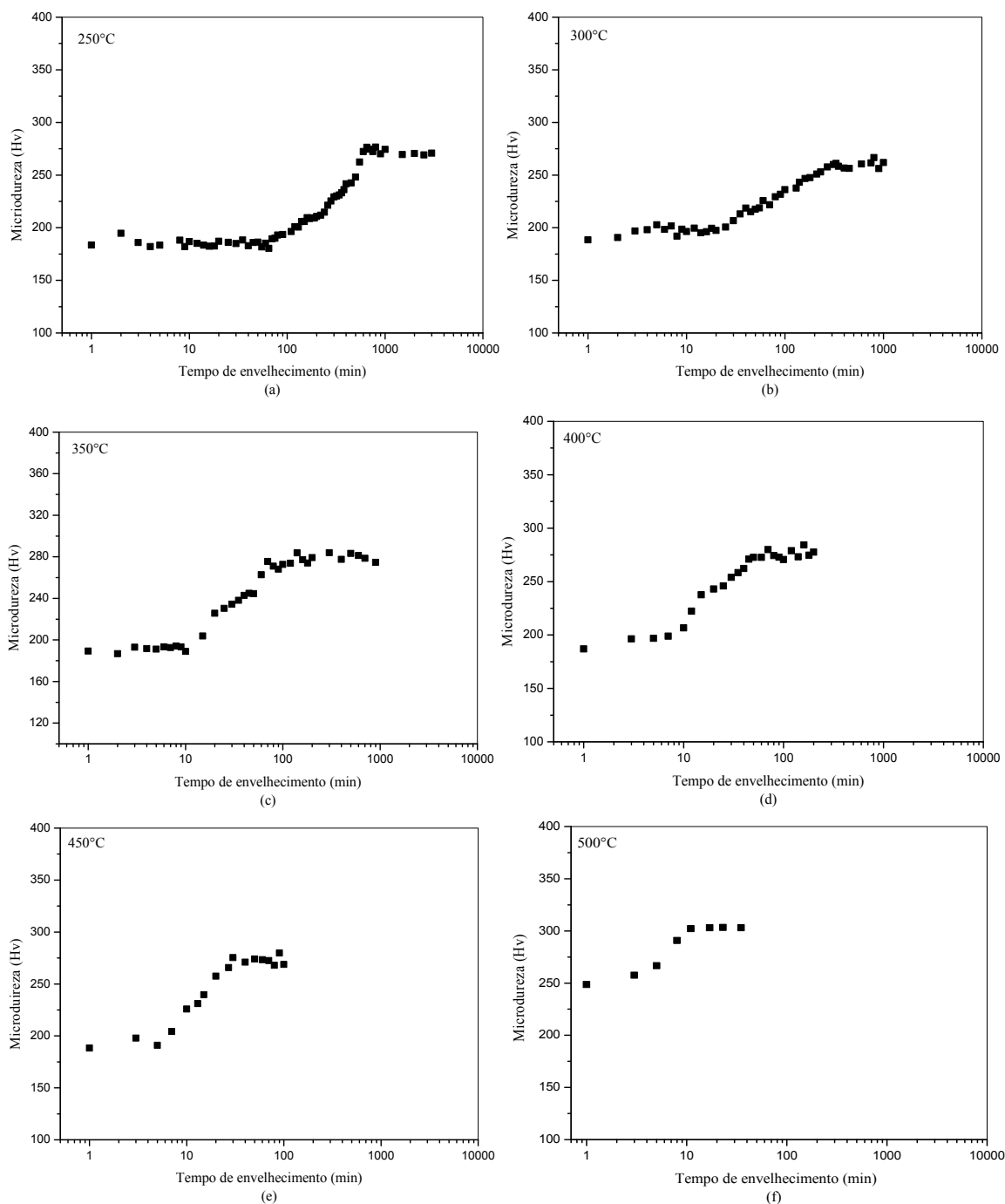
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 54 - Gráficos da variação de microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidos para a liga Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn envelhecida nas temperaturas: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C.



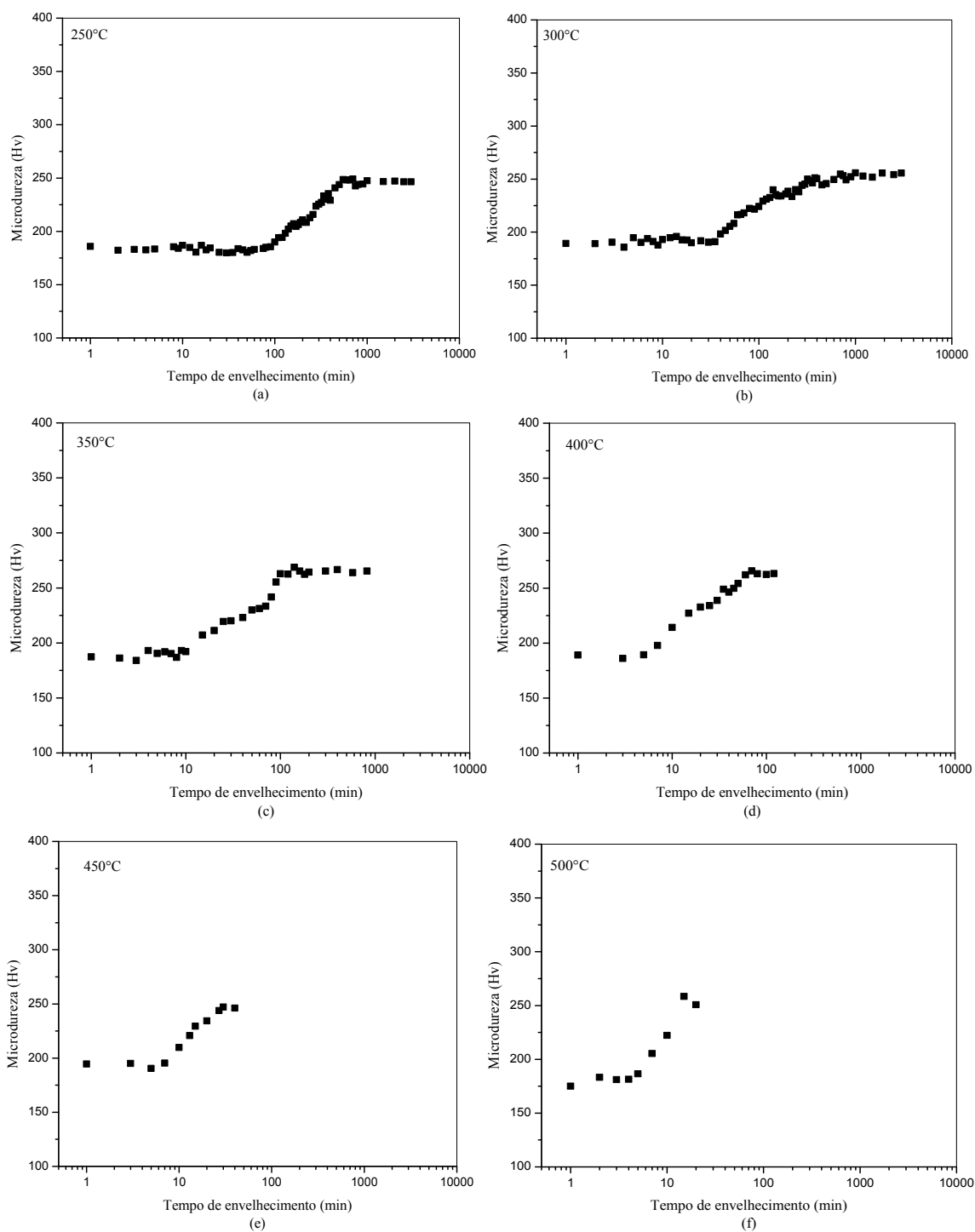
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 55 - Gráficos da variação de microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidos para a liga Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn envelhecida nas temperaturas: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C.



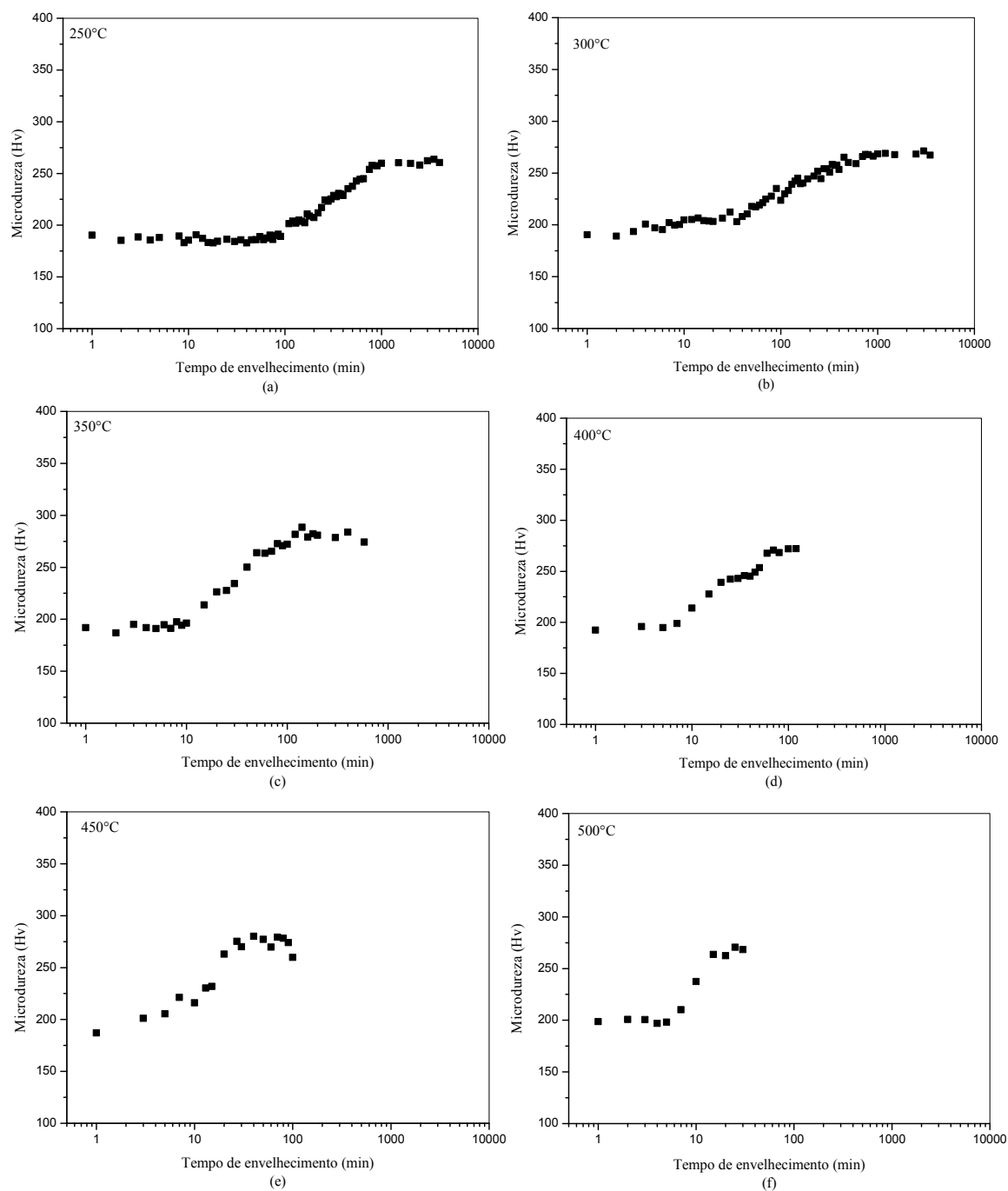
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 56 - Gráficos da variação de microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidos para a liga Cu-9%Al-6%Mn envelhecida nas temperaturas: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C.



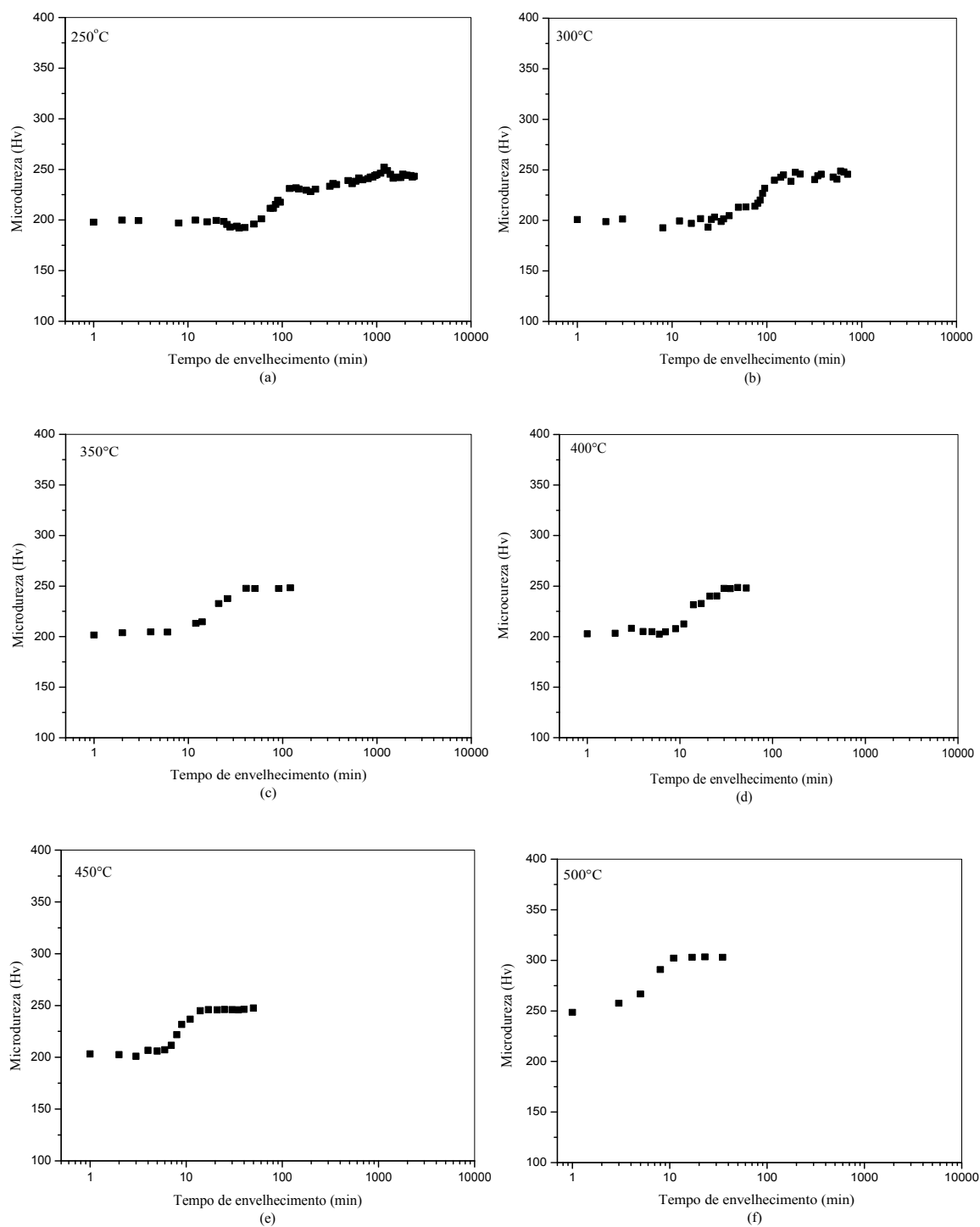
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 57 - Gráficos da variação de microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidos para a liga Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn envelhecida nas temperaturas: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C.



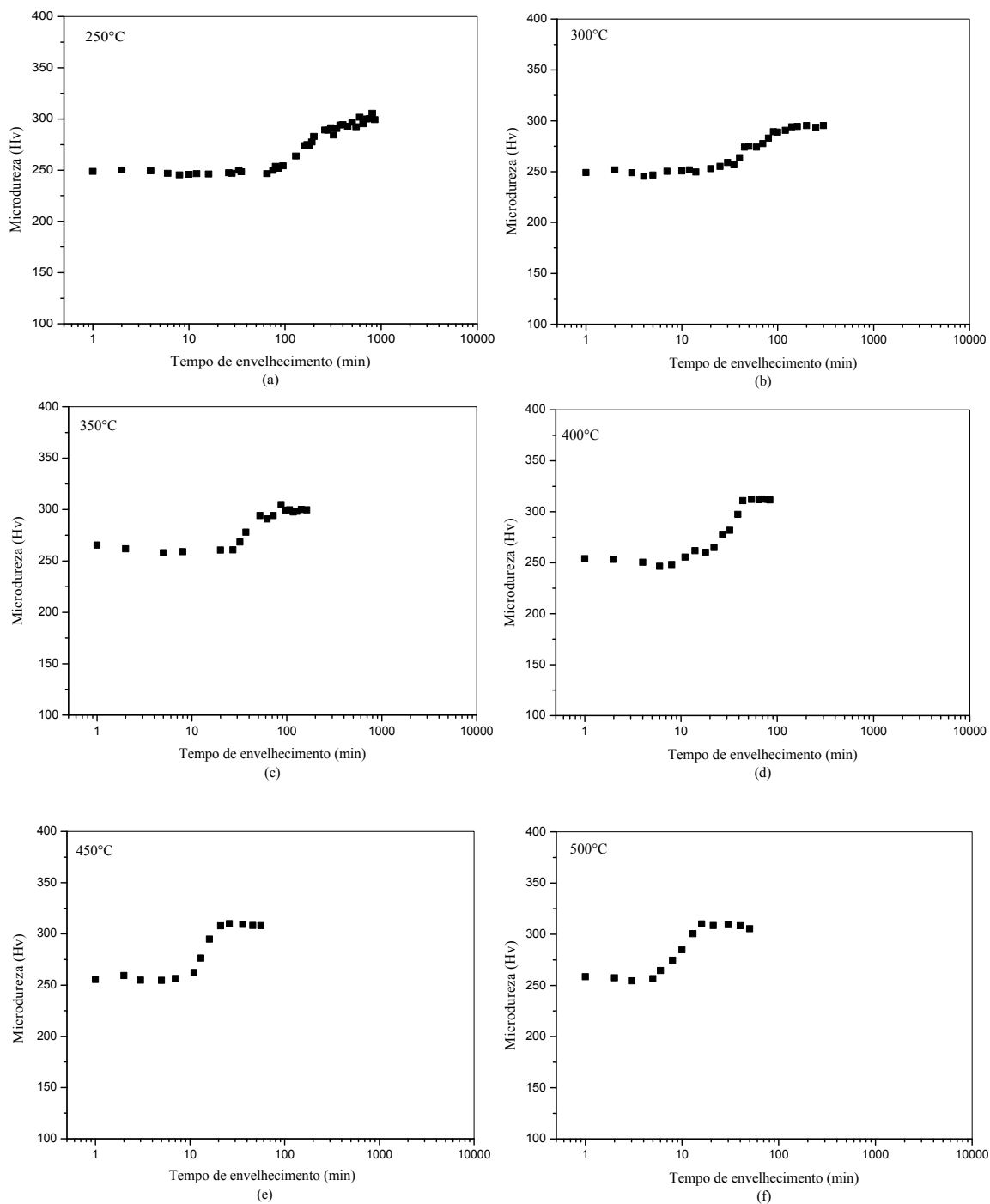
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 58 - Gráficos da variação de microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidos para a liga Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn envelhecida nas temperaturas: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C.



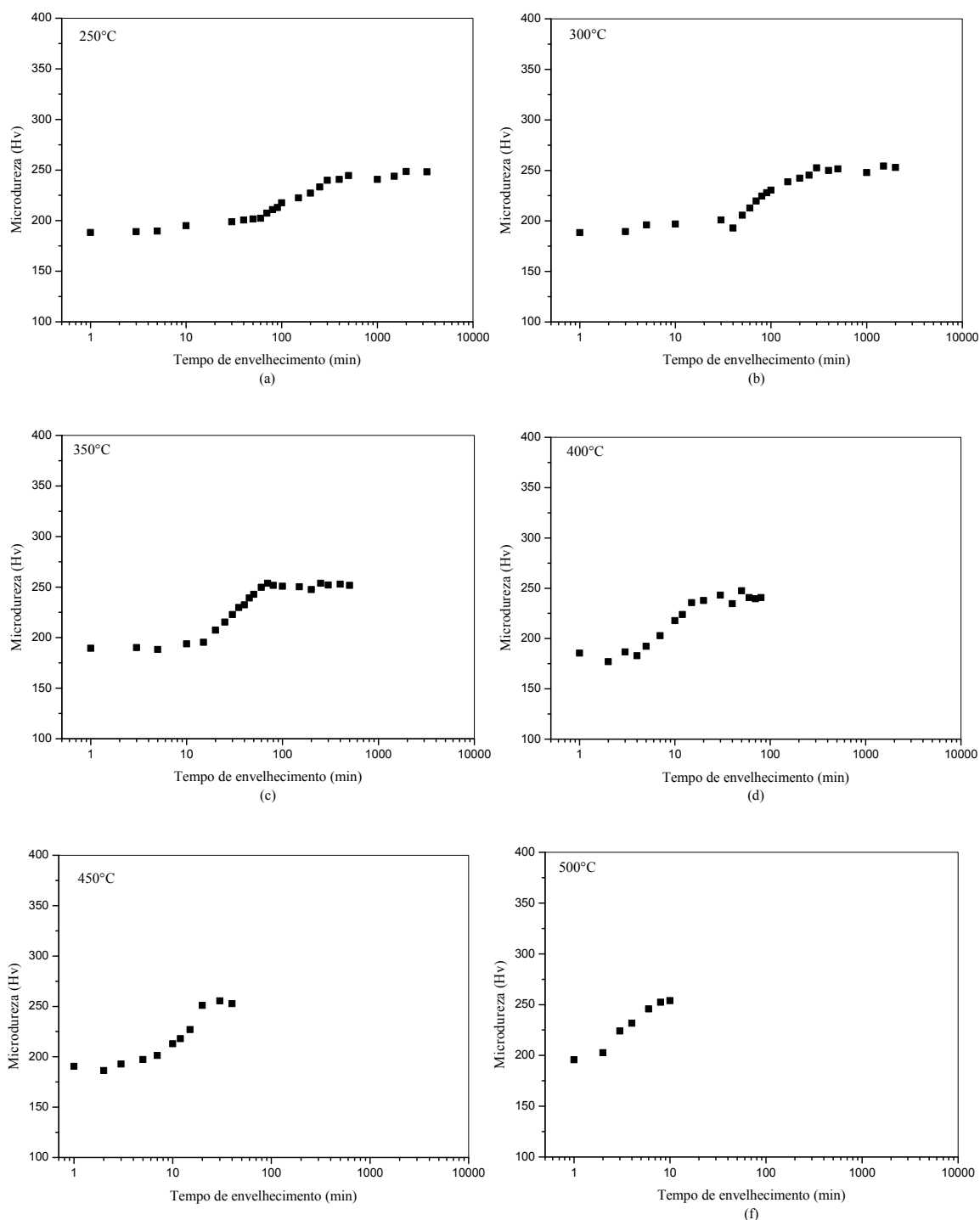
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 59 - Gráficos da variação de microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidos para a liga Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn envelhecida nas temperaturas: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C.



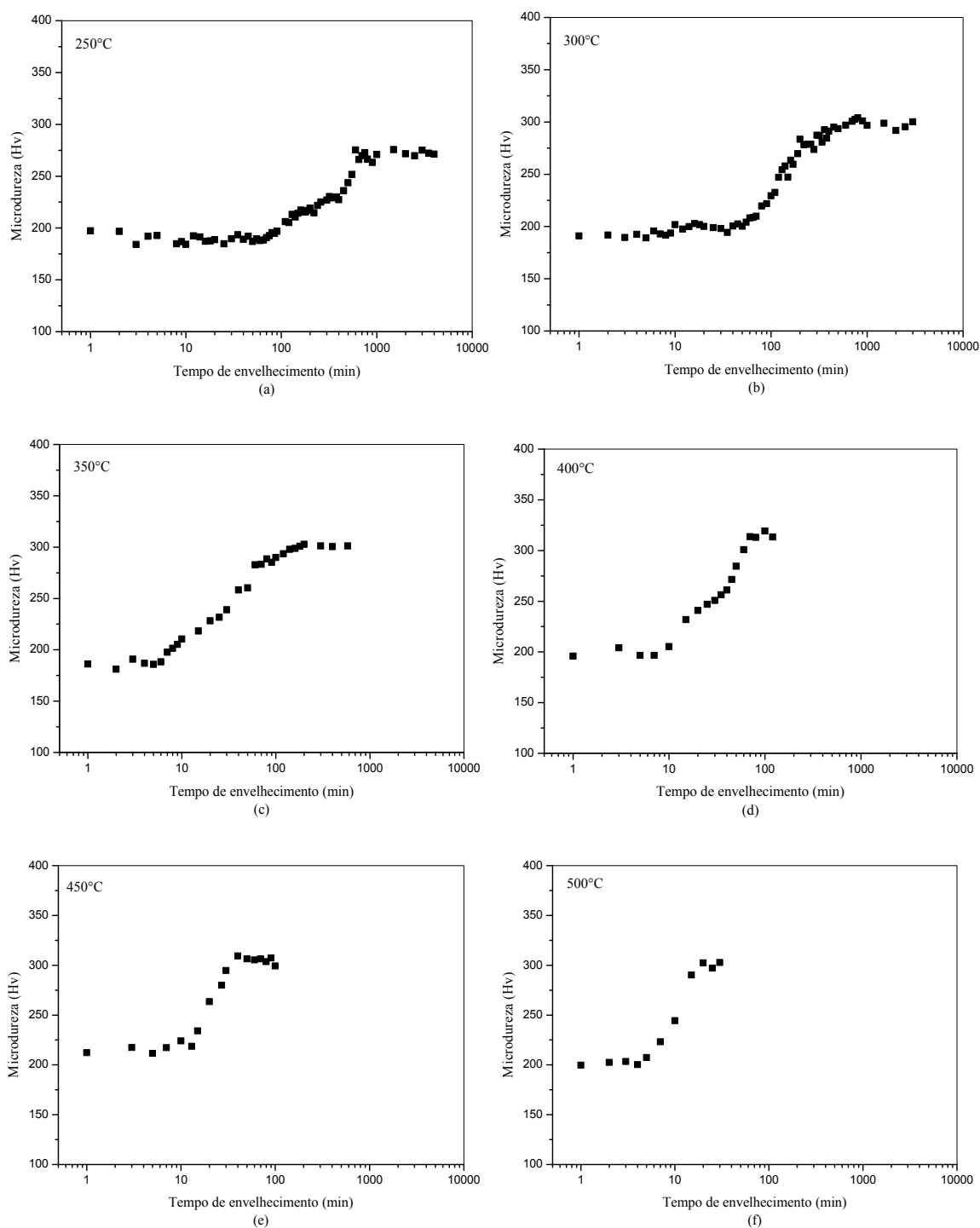
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 60 - Gráficos da variação de microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidos para a liga Cu-9%Al-8%Mn envelhecida nas temperaturas: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C.



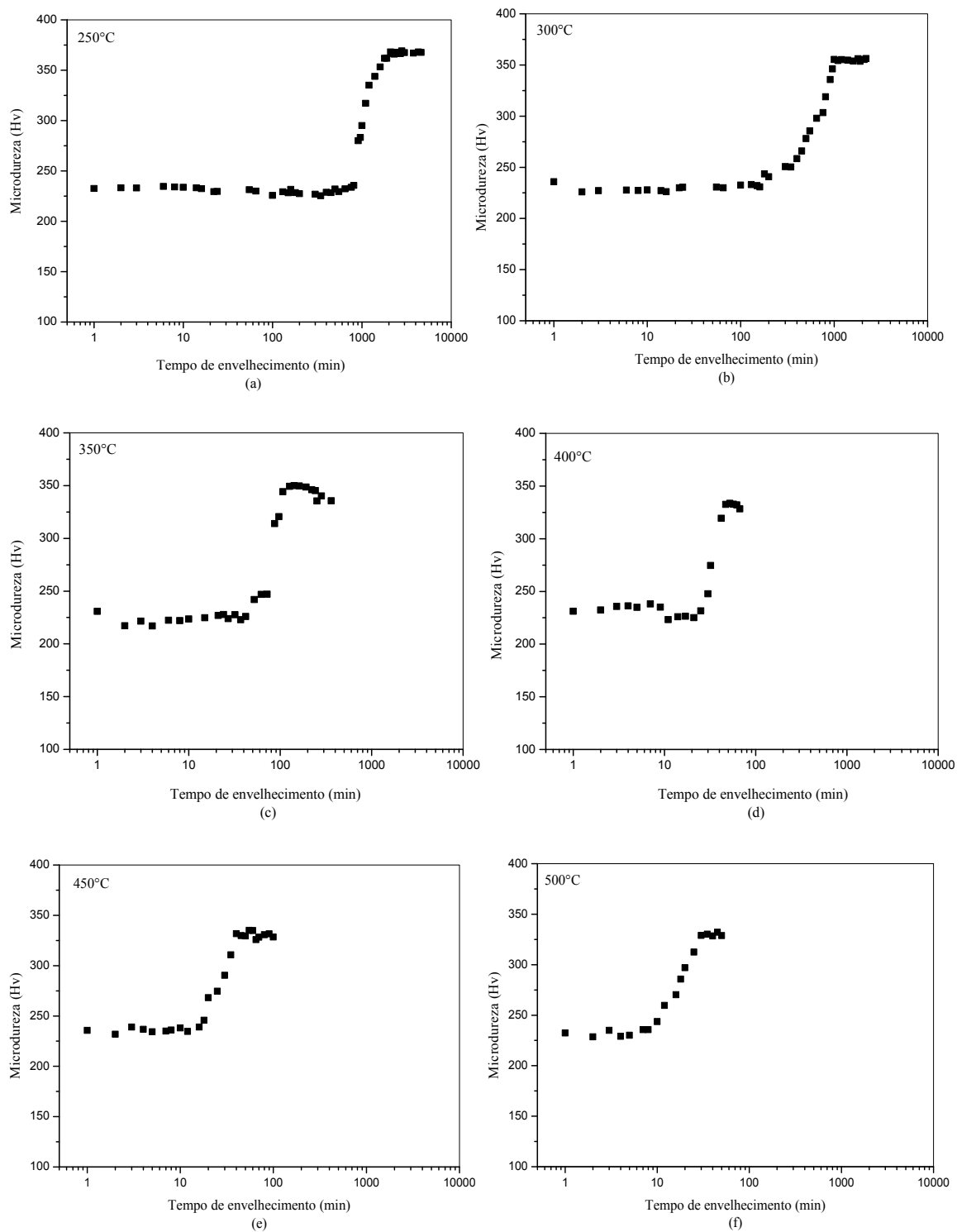
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 61 - Gráficos da variação de microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidos para a liga Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn envelhecida nas temperaturas: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C.



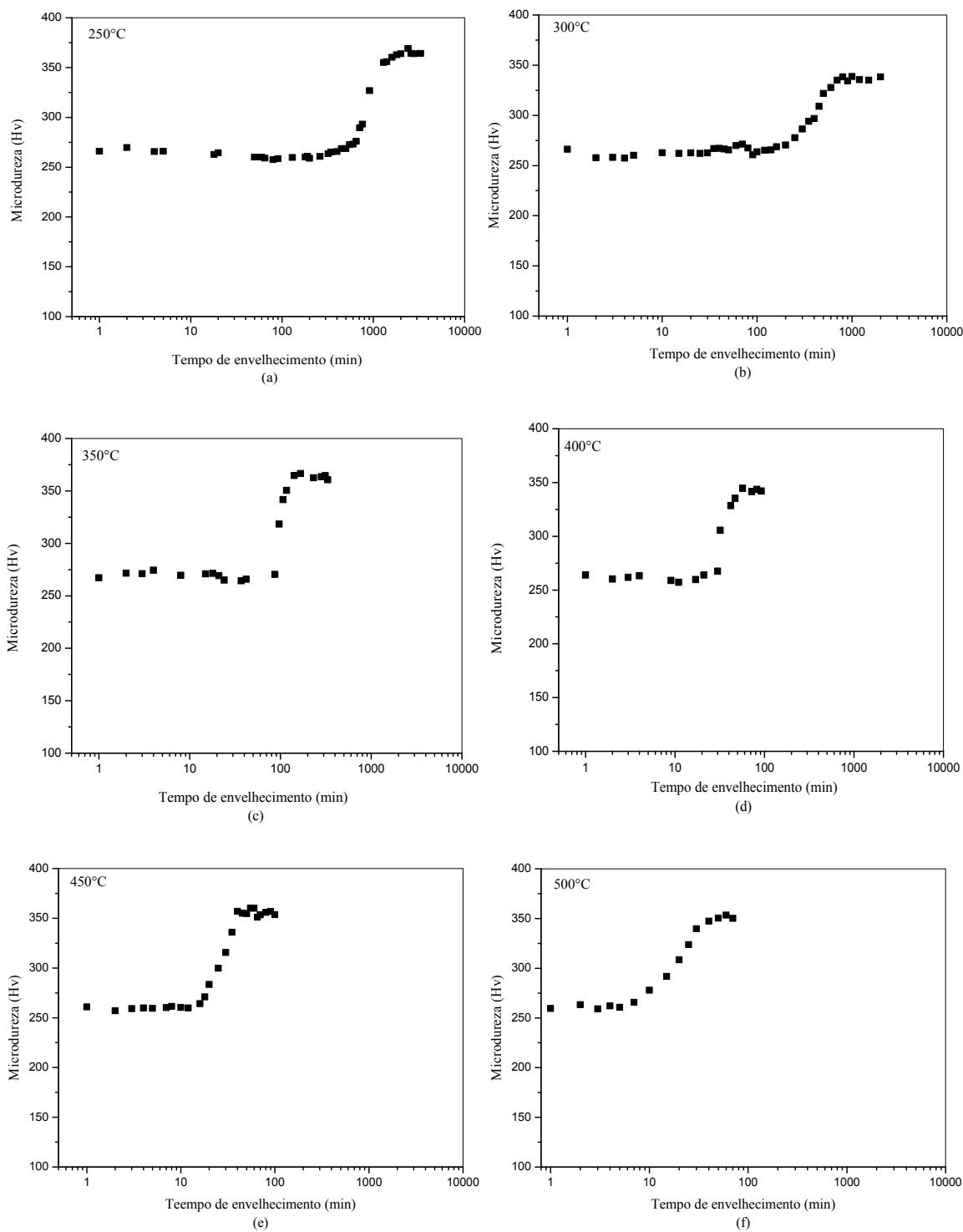
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 62 - Gráficos da variação de microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidos para a liga Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn envelhecida nas temperaturas: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C.



Fonte: Elaborado pelo autor

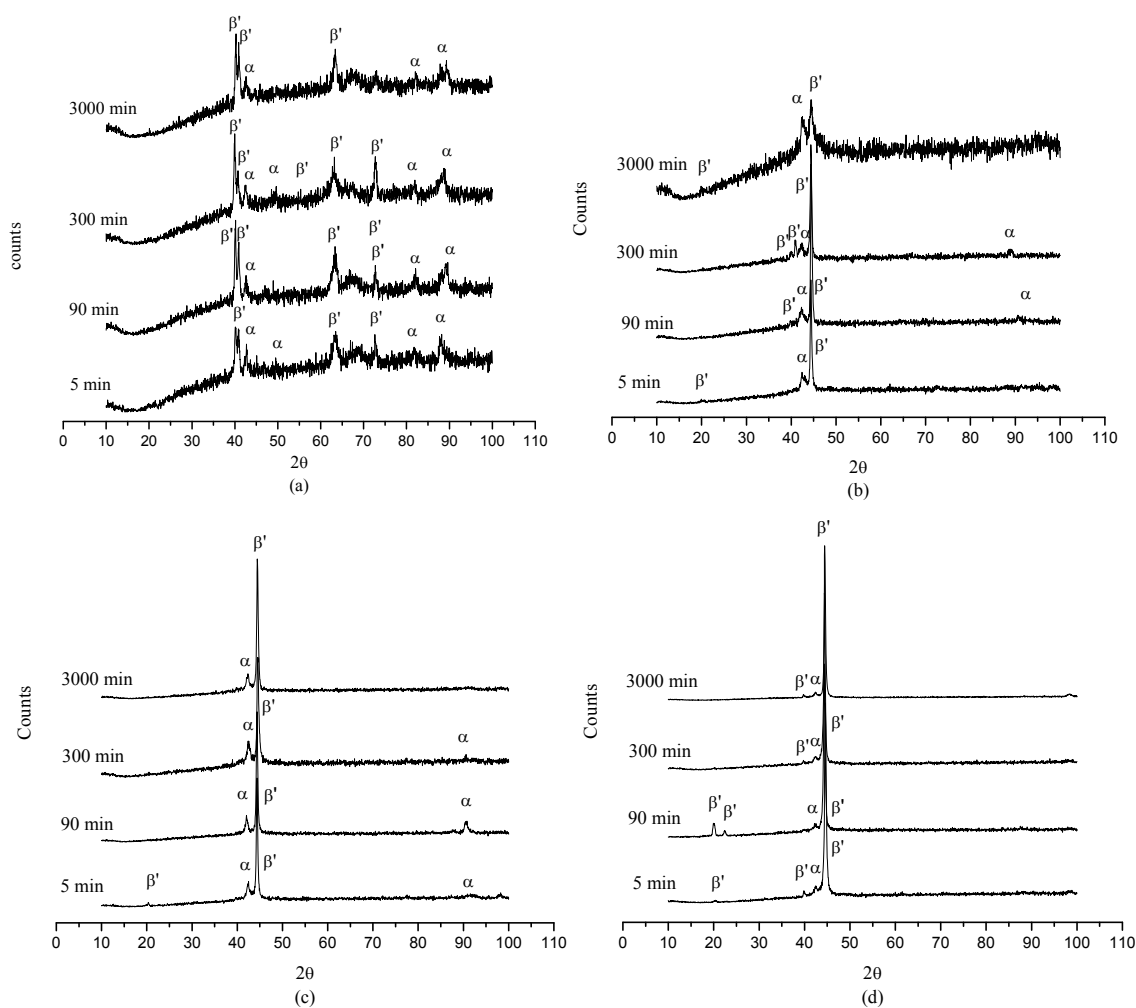
Figura 63 - Gráficos da variação de microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidos para a liga Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn envelhecida nas temperaturas: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C.



Fonte: Elaborado pelo autor

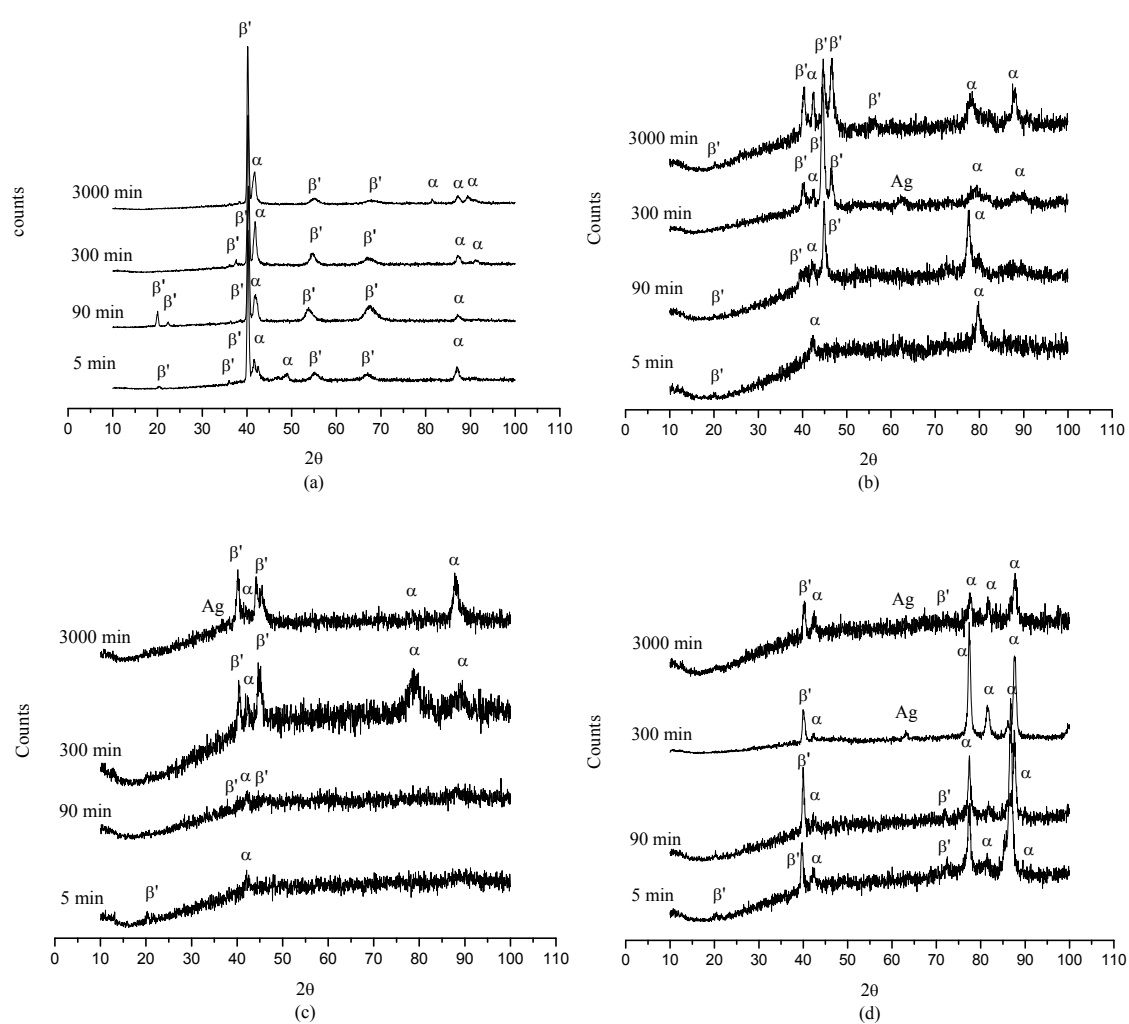
As figuras 64, 65 e 66 mostram os difratogramas de raios X obtidos para as ligas submetidas a diversos tempos de envelhecimento e nesses difratogramas pode-se observar a presença das raiais correspondentes às fases β' , α e à fase rica em Ag. No intervalo de tempo e temperatura estudados no envelhecimento das ligas não foram observados, nos difratogramas de raios X, os produtos da reação de decomposição da fase martensítica (β'). A partir desses dados, pode-se concluir que o aumento nos valores da microdureza, observado para todas as ligas estudadas durante o envelhecimento, foi atribuído à reação de precipitação da fase α a partir da fase martensítica (precipitação bainítica)³⁸. Nas ligas contendo Ag essa precipitação é acompanhada da precipitação da fase rica em Ag.

Figura 64 - Difratogramas de raios X obtidos para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 C e posteriormente envelhecidas na temperatura de 250 C nos tempos de envelhecimento iguais a 5, 90, 300 e 3000 min: a) Cu-9%Al-4%Mn, b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn.



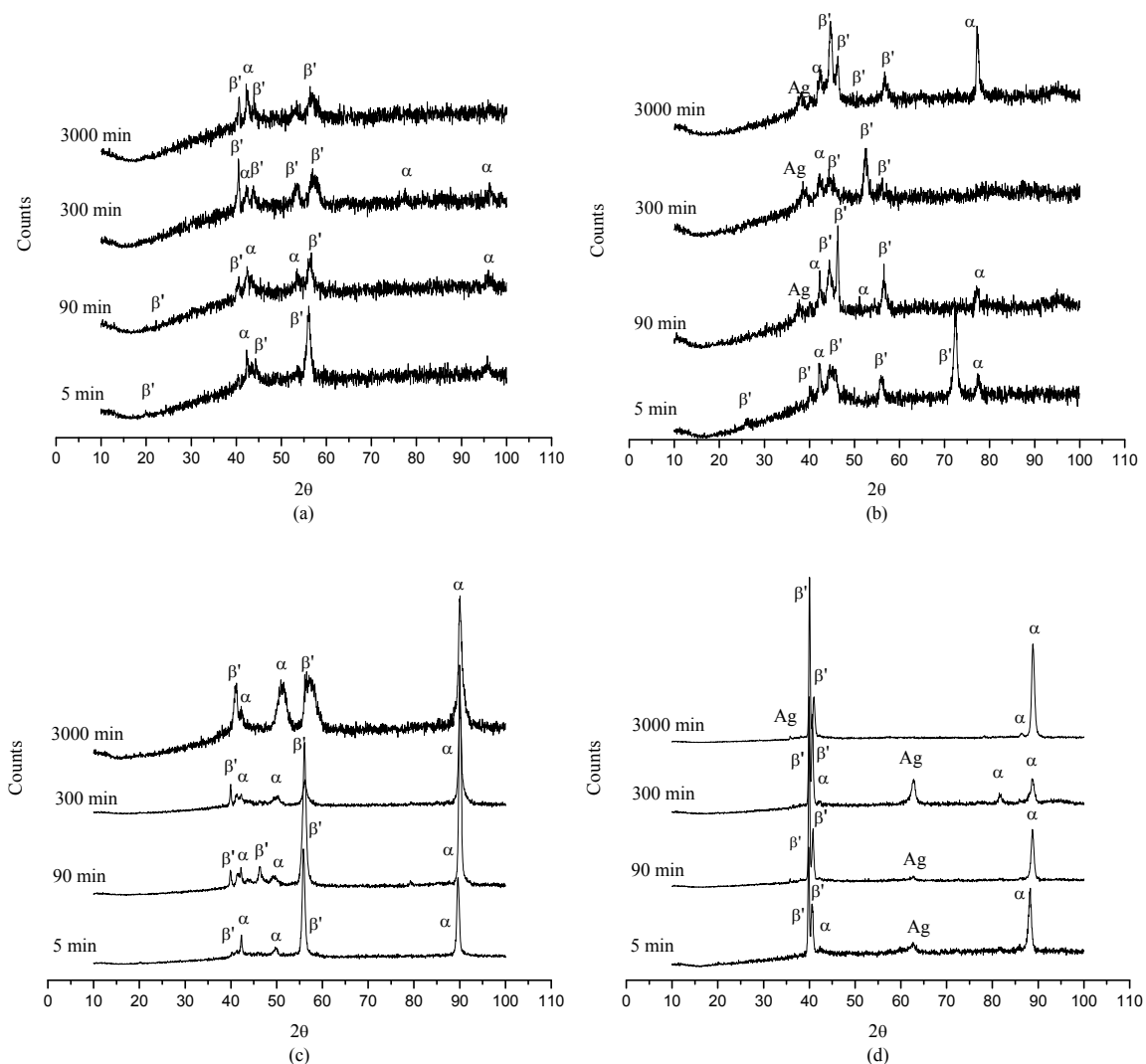
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 65 - Difratoogramas de raios X obtidos para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 C e posteriormente envelhecidas na temperatura de 250 C nos tempos de envelhecimento iguais a 5, 90, 300 e 3000 min: a) Cu-9%Al-6%Mn, b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 66 - Difratomogramas de raios X obtidos para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 C e posteriormente envelhecidas na temperatura de 250 C nos tempos de envelhecimento iguais   5, 90, 300 e 3000 min: a) Cu-9%Al-8%Mn, b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn.

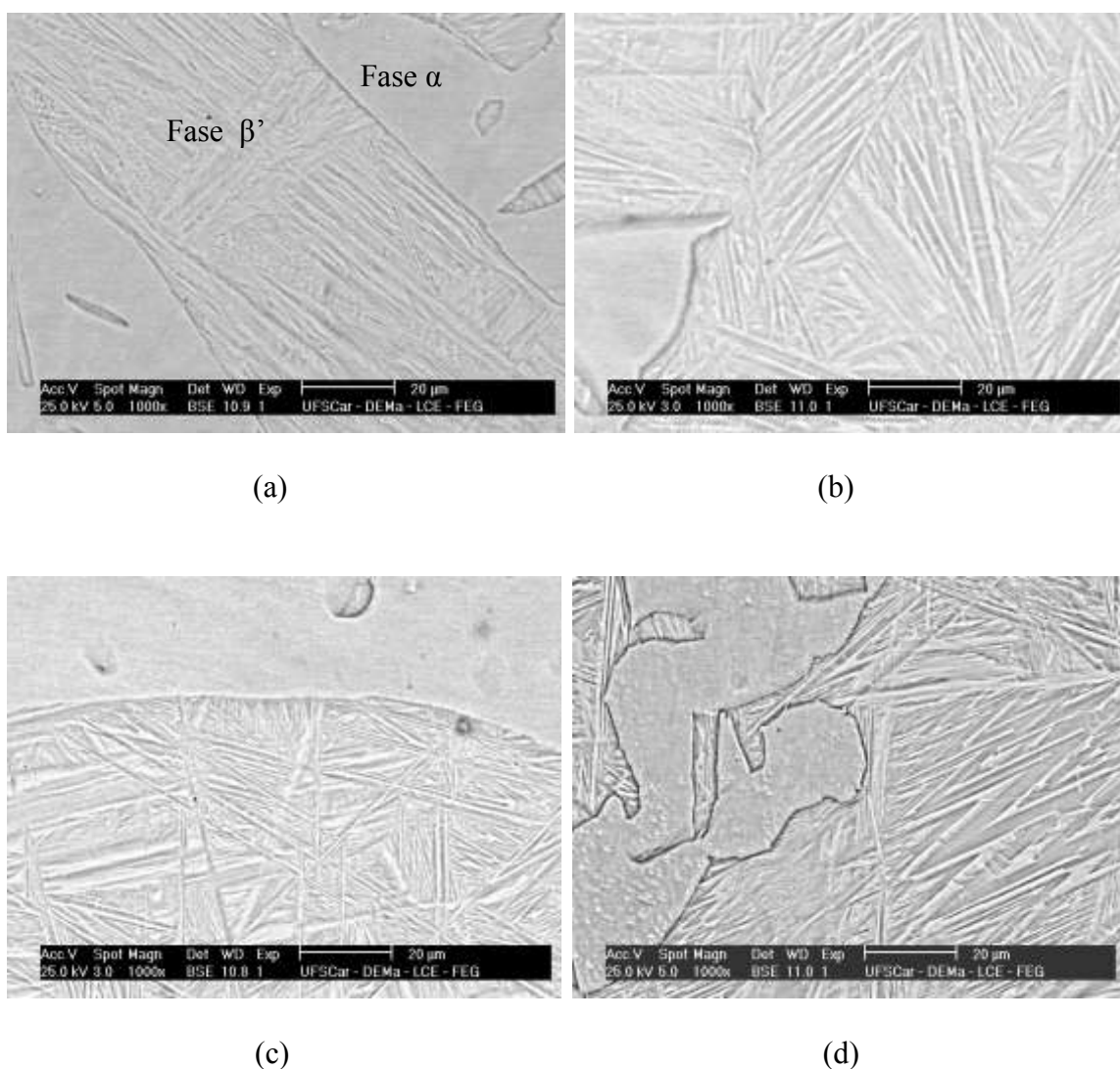


Fonte: Elaborado pelo autor

As figuras 67 a 78, Página 123 a 134, mostram as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas envelhecidas na temperatura de 250 C nos tempos de envelhecimento iguais a 5, 90, 300 e 3000 minutos. Estas micrografias confirmam a discussão proposta nos difratogramas de raios X para as amostras envelhecidas, mostrados nas figuras 64, 65 e 66.

Nestas micrografias observa-se apenas a presença da fase α precipitada sobre a fase martensítica. Estes resultados indicam que não ocorreu a reação de decomposição da fase martensítica durante o envelhecimento, no intervalo de tempo e temperatura considerado.

Figura 67 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-4%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecida na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a: (a) 5 min, (b) 90 min, (c) 300 min e (d) 3000 min.

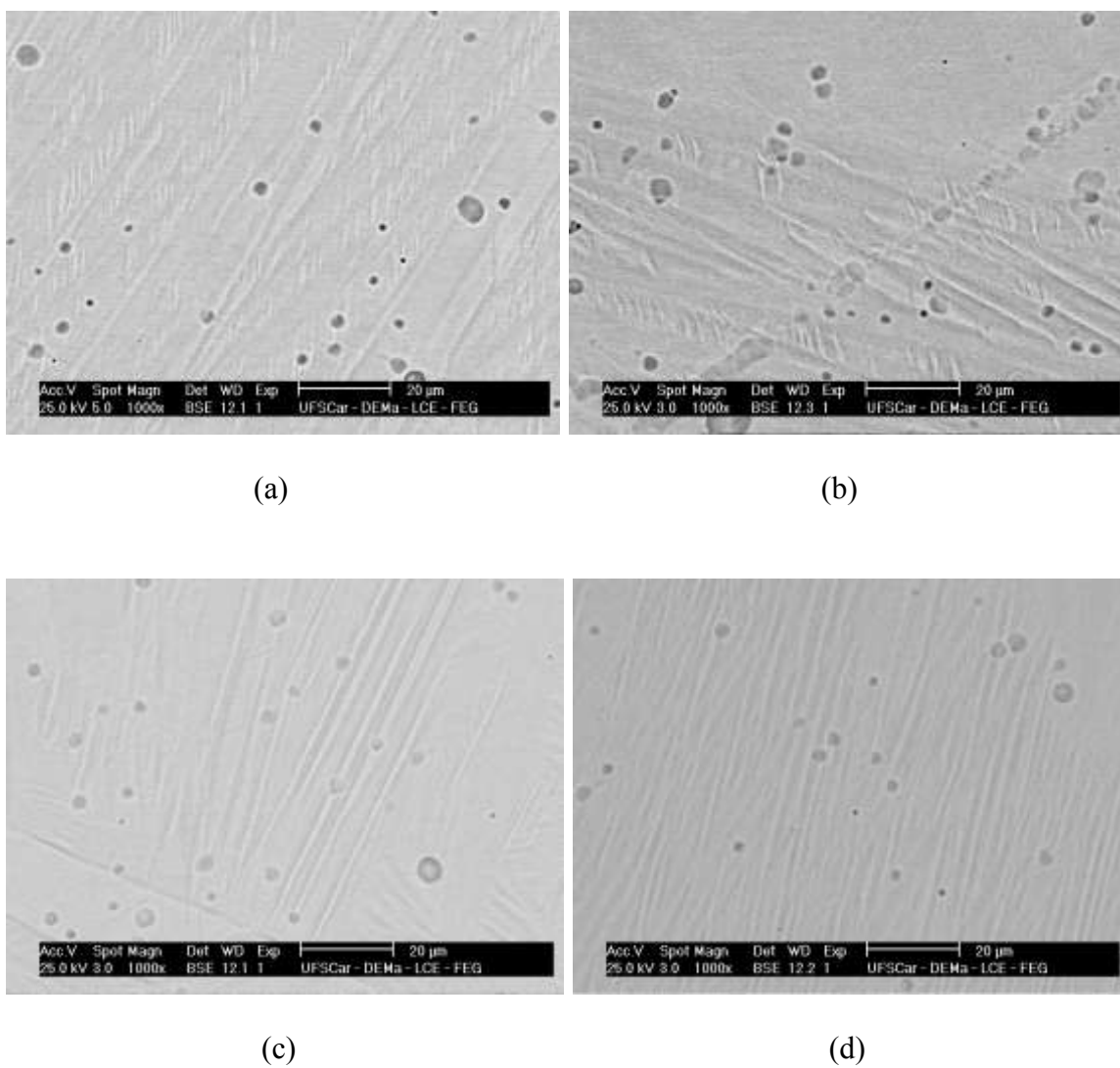


Fonte: Elaborado pelo autor

Nas micrografias mostradas nas figuras 67 a 78, pode-se observar a microestrutura acicular característica da fase martensítica e na figura 67, correspondente à liga Cu-9%Al-4%Mn observa-se ainda a presença de grãos da fase α . Nas micrografias das figuras 68 a 70 obtidas para as ligas Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e Cu-9%Al-5%Ag-

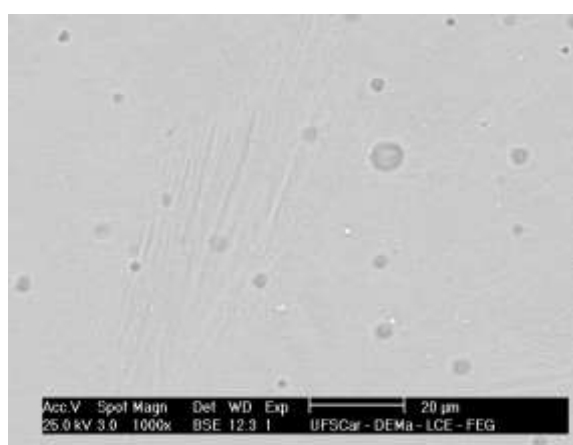
4%Mn observa-se apenas a presença da fase martensítica. Estes resultados indicam que a presença de Ag deve estar perturbando o processo de precipitação da fase α .

Figura 68 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecida na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a: (a) 5 min, (b) 90 min, (c) 300 min e (d) 3000 min.

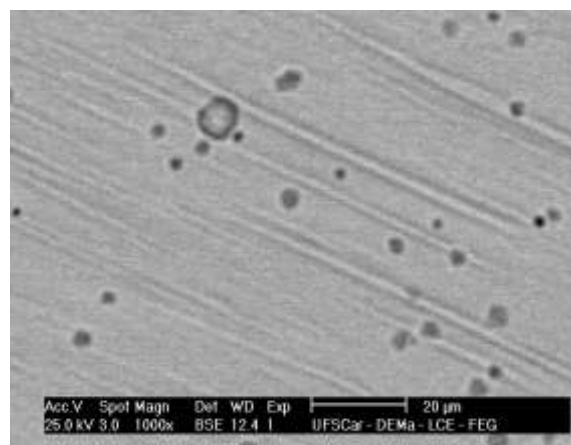


Fonte: Elaborado pelo autor.

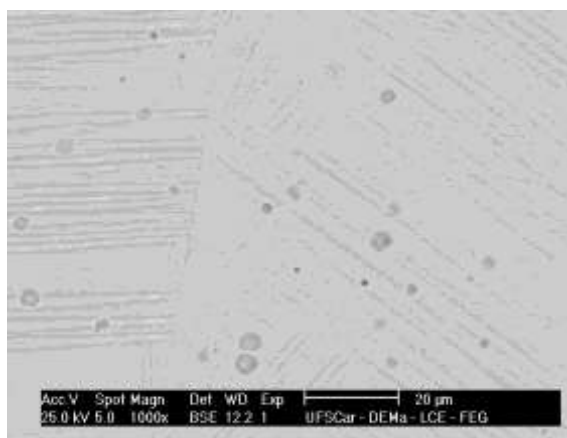
Figura 69 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecida na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a: (a) 5 min, (b) 90 min, (c) 300 min e (d) 3000 min.



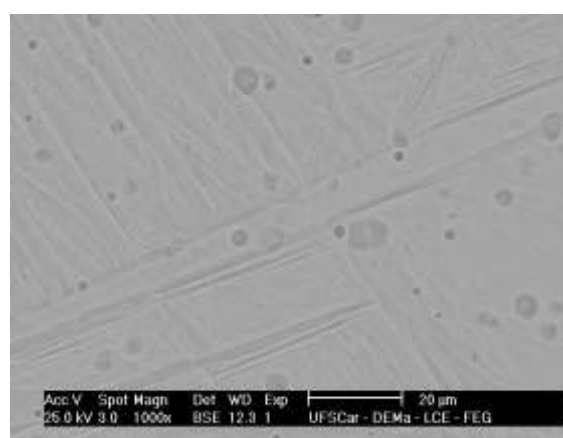
(a)



(b)



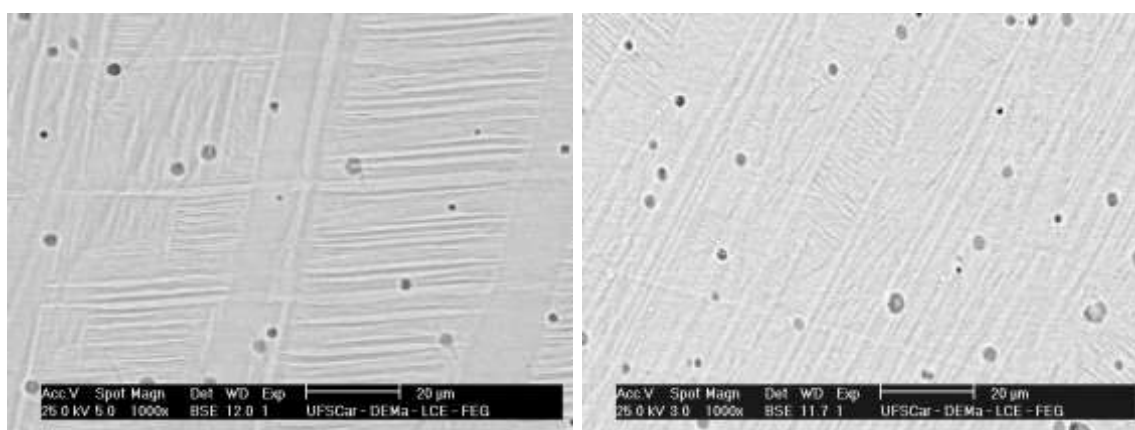
(c)



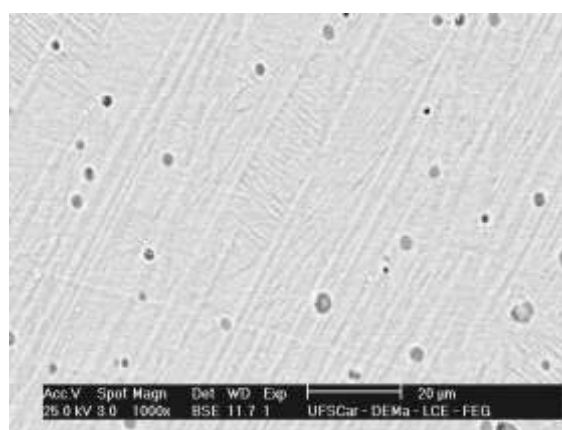
(d)

Fonte: Elaborado pelo autor

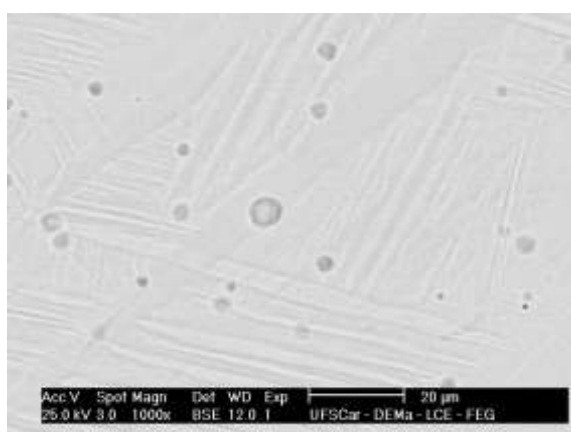
Figura 70 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecida na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a: (a) 5 min, (b) 90 min, (c) 300 min e (d) 3000 min.



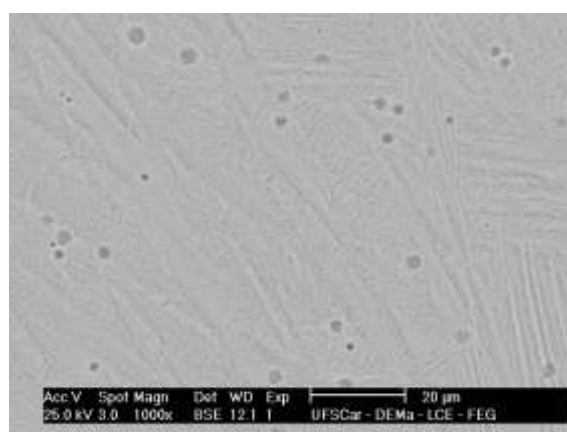
(a)



(b)



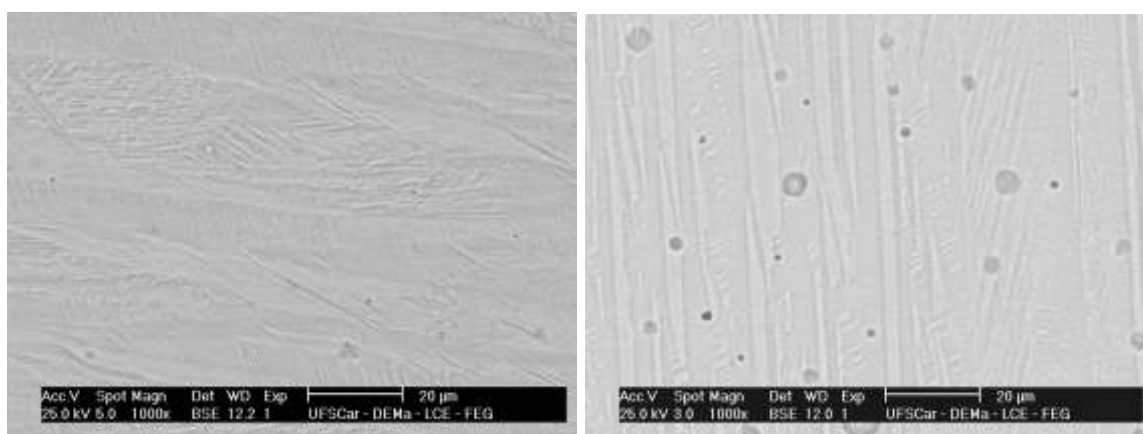
(c)



(d)

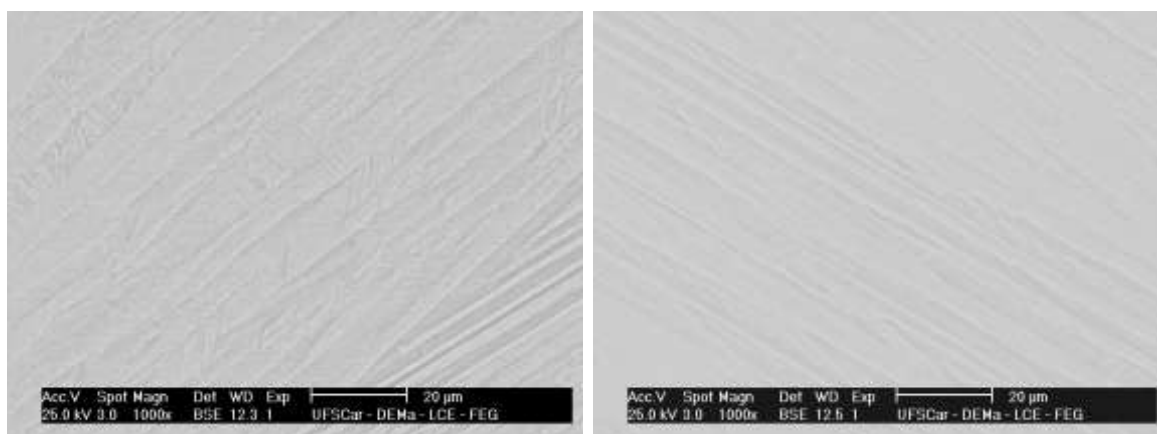
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 71 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-6%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecida na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a: (a) 5 min, (b) 90 min, (c) 300 min e (d) 3000 min.



(a)

(b)

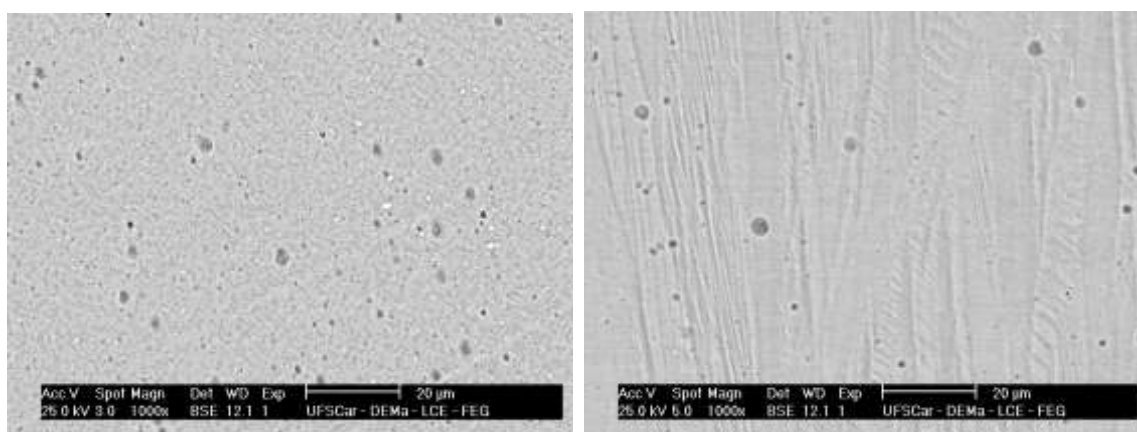


(c)

(d)

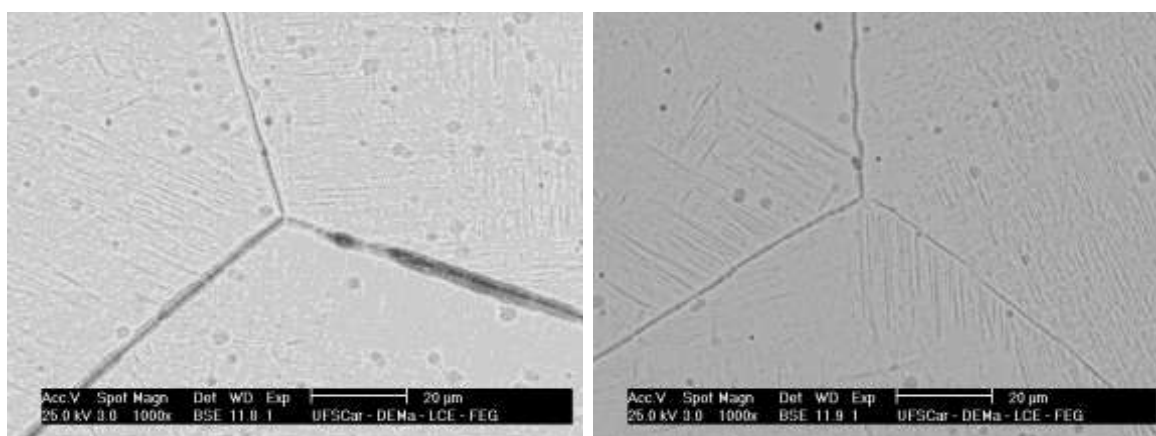
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 72 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecida na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a: (a) 5 min, (b) 90 min, (c) 300 min e (d) 3000 min.



(a)

(b)

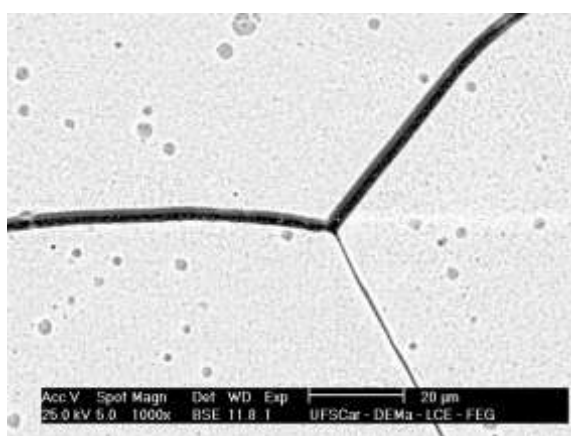


(c)

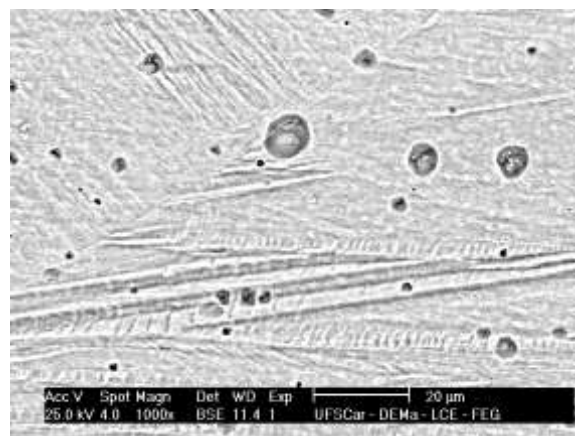
(d)

Fonte: Elaborado pelo autor

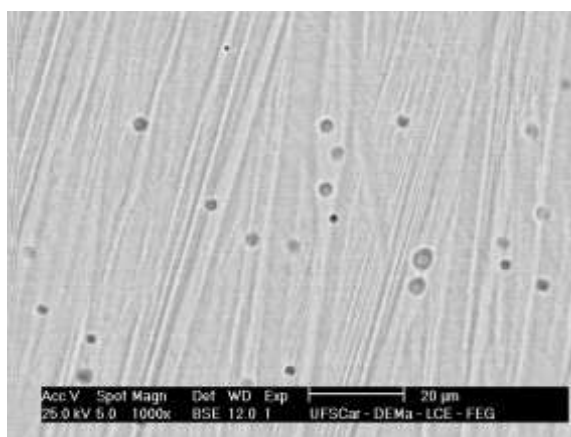
Figura 73 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecida na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a: (a) 5 min, (b) 90 min, (c) 300 min e (d) 3000 min.



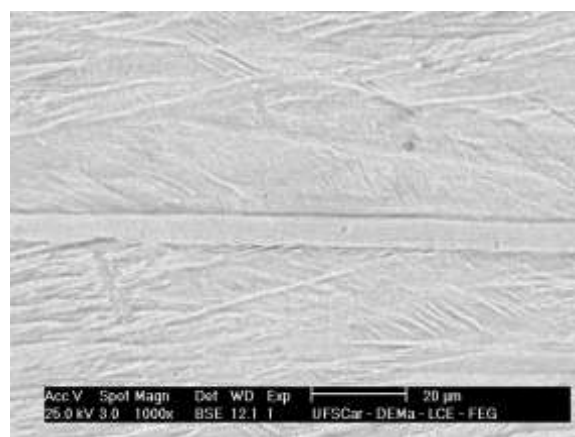
(a)



(b)



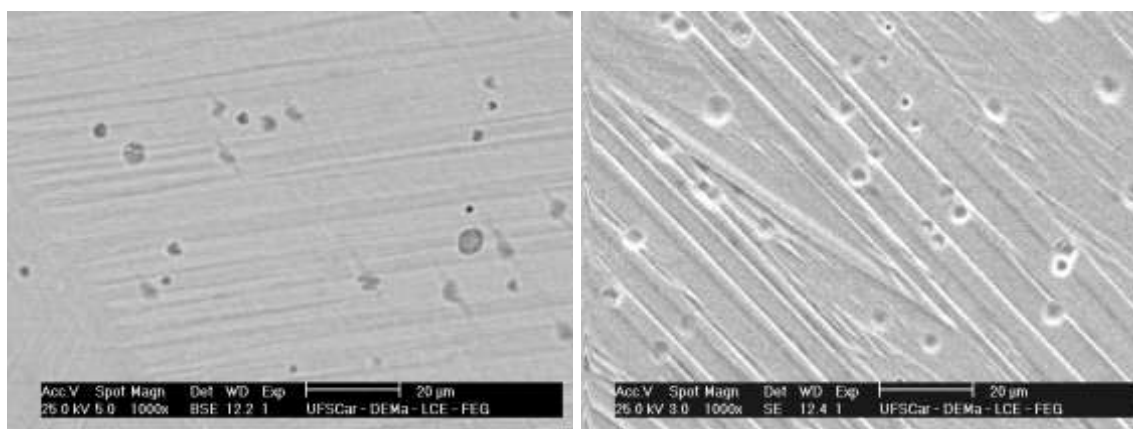
(c)



(d)

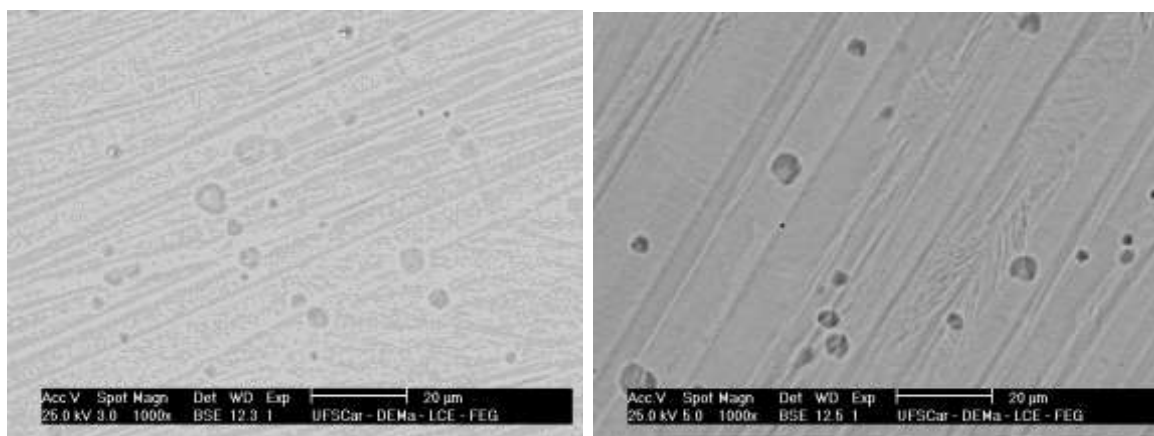
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 74 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecida na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a: (a) 5 min, (b) 90 min, (c) 300 min e (d) 3000 min.



(a)

(b)

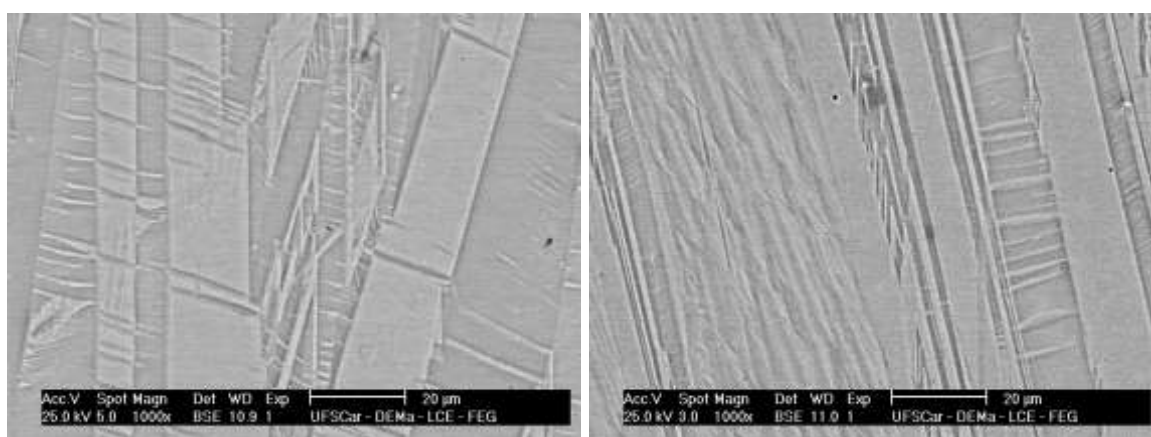


(c)

(d)

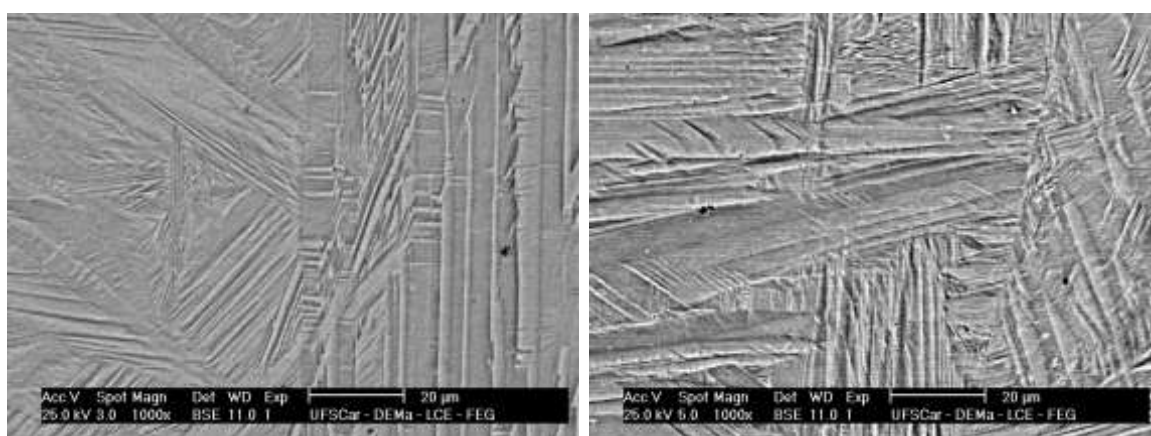
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 75 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-8%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecida na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a: (a) 5 min, (b) 90 min, (c) 300 min e (d) 3000 min.



(a)

(b)

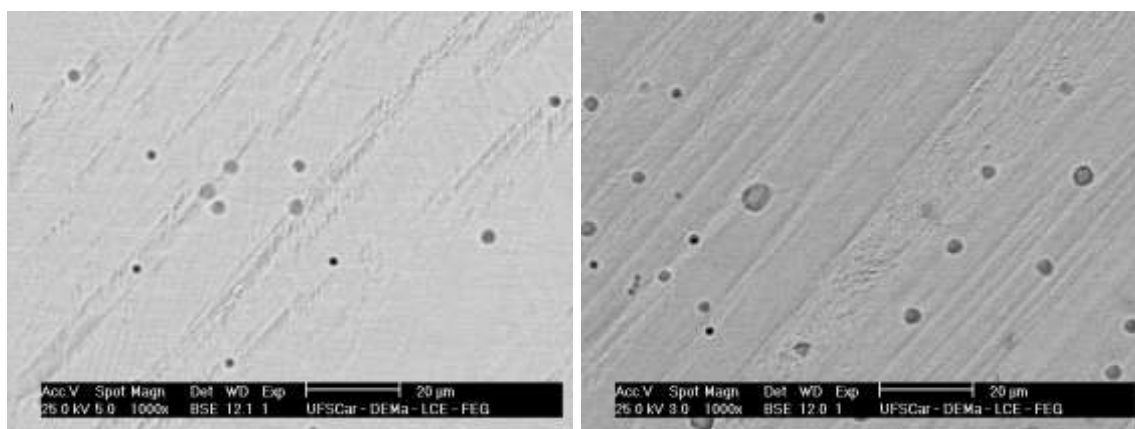


(c)

(d)

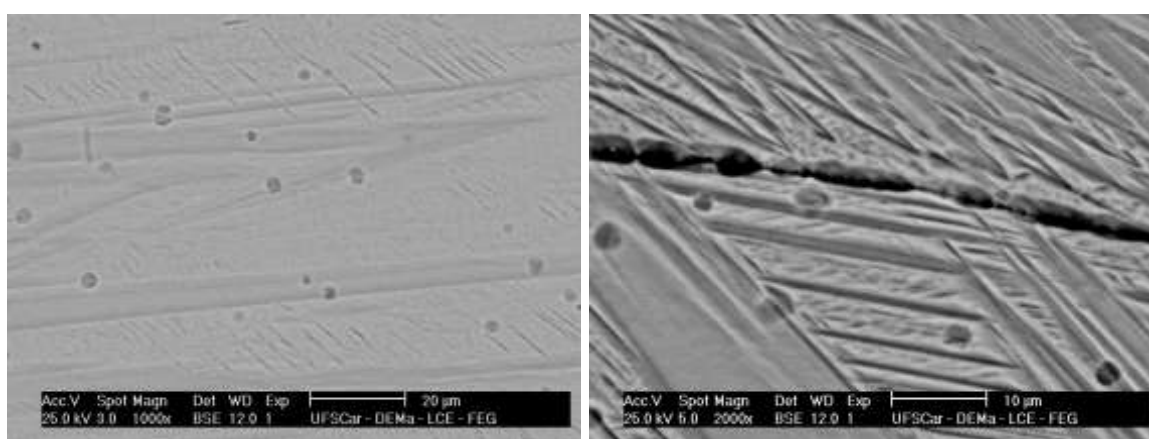
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 76 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecida na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a: (a) 5 min, (b) 90 min, (c) 300 min e (d) 3000 min.



(a)

(b)

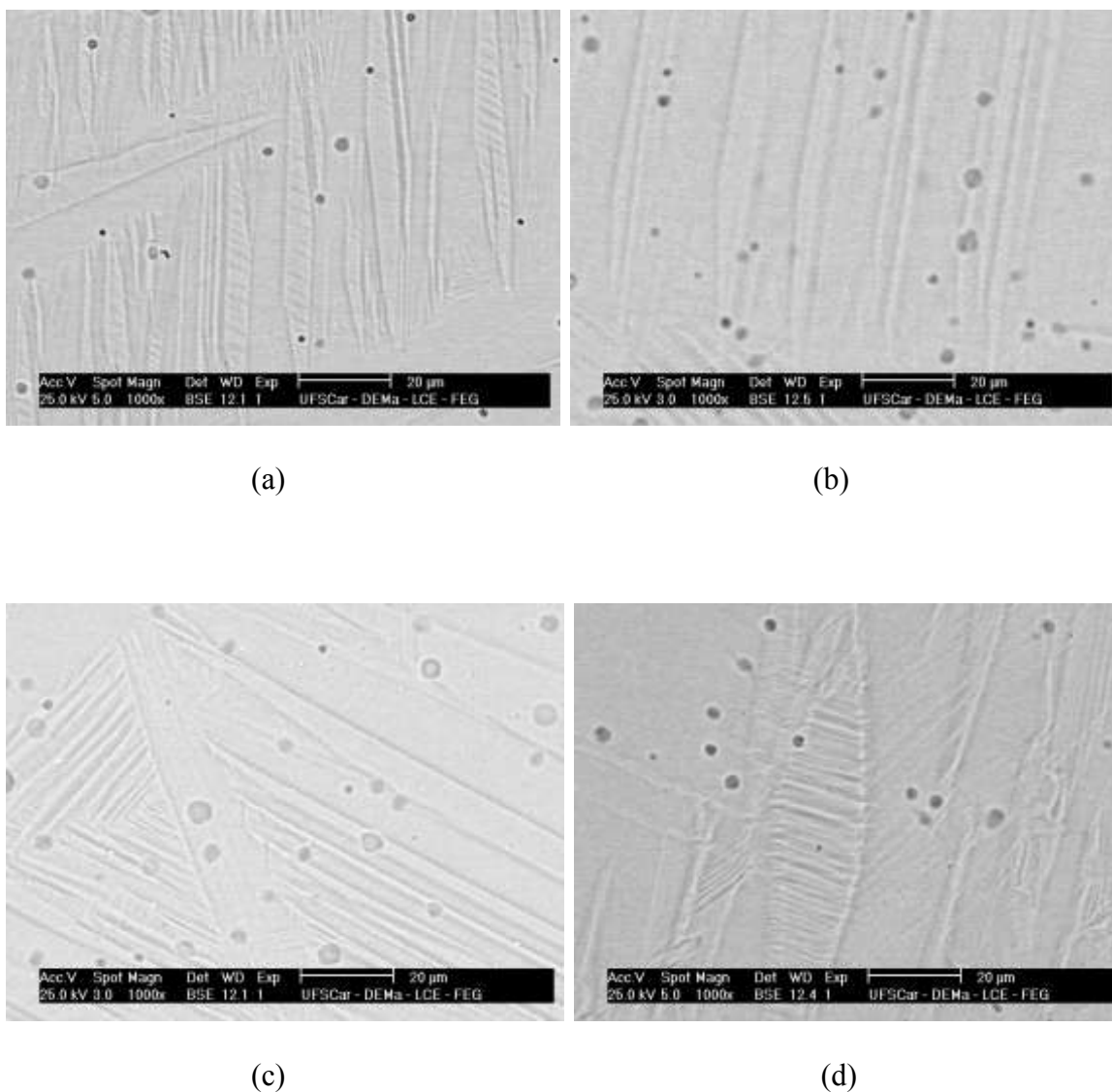


(c)

(d)

Fonte: Elaborado pelo autor.

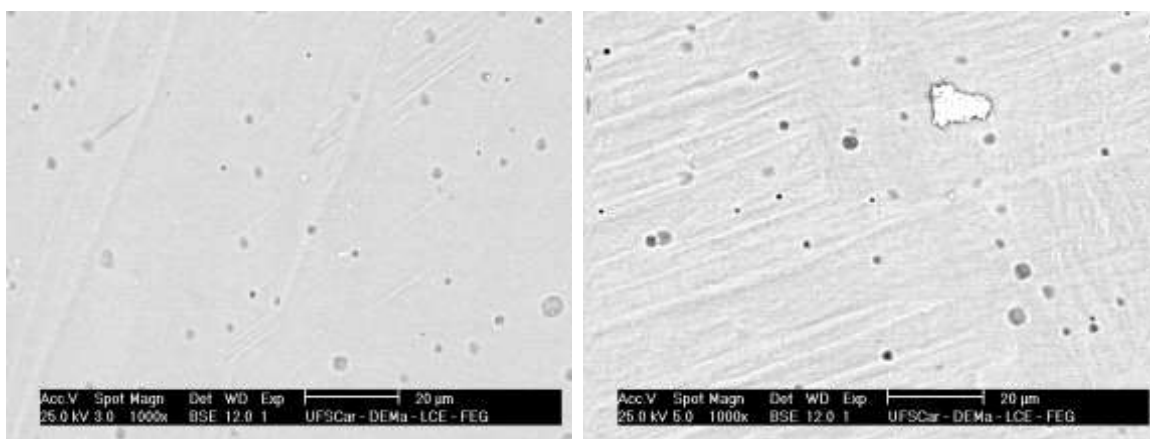
Figura 77 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecida na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a: (a) 5 min, (b) 90 min, (c) 300 min e (d) 3000 min.



Fonte: Elaborado pelo autor.

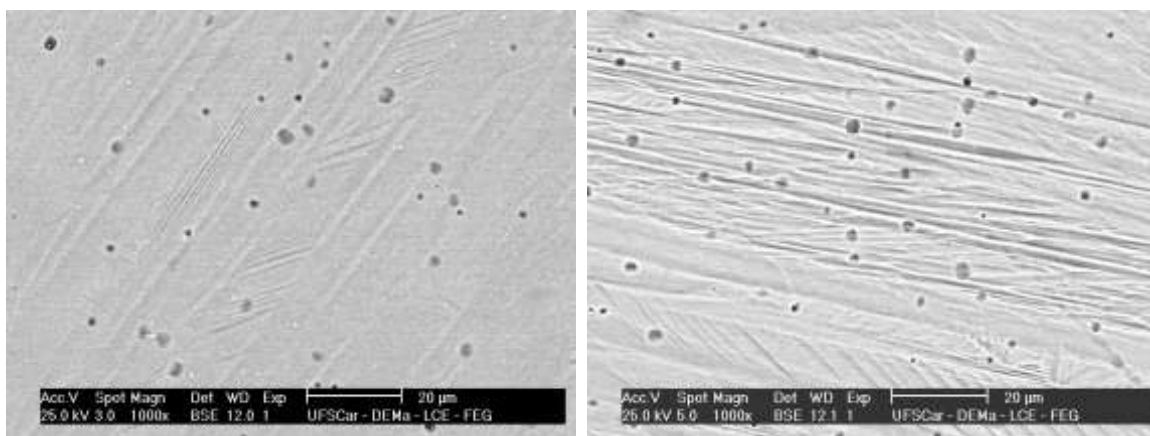
Estes resultados indicaram que, no intervalo de tempo e temperatura considerado, a reação dominante é a reação de precipitação da fase α . Os resultados também mostraram que não ocorreu a decomposição da fase martensítica, no intervalo de tempo e temperatura considerado. Então, a fase martensítica é estabilizada durante o envelhecimento das ligas estudadas.

Figura 78 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C e posteriormente envelhecida na temperatura de 250°C nos tempos de envelhecimento iguais a: (a) 5 min, (b) 90 min, (c) 300 min e (d) 3000 min.



(a)

(b)



(c)

(d)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Alguns tratamentos térmicos podem afetar significativamente o processo da transformação martensítica, como a têmpera. A têmpera pode aumentar a temperatura de transição devido ao aumento da concentração de vacâncias. Estudos em ligas do sistema Cu-Zn-Al⁷⁰⁻⁷² indicaram a ocorrência de uma modificação da desordem do equilíbrio entre as fases β e a fase martensítica, que conduz a uma diminuição no calor latente e da temperatura de transição. Contudo, para as ligas do sistema Cu-Al-Be mostraram mudanças na transformação reversa induzida pela têmpera.

Uma vez que a movimentação dos átomos nas ligas a base de cobre, com o efeito memória de forma, é realizado através de mecanismo de vacâncias, o grau da desordem retida após a têmpera é fortemente dependente da concentração de vacâncias produzidas durante a têmpera, que por sua vez influencia no comportamento da transformação martensítica reversa das ligas. Muitas pesquisas têm demonstrado que as mudanças na temperatura da transformação martensítica com a temperatura de têmpera, geralmente, aparecem devido a um reordenamento durante a têmpera, assistido por vacâncias. As vacâncias formadas durante a têmpera podem ser progressivamente aniquiladas durante o tratamento de envelhecimento^{70;71}.

O ordenamento da estrutura $L2_1$ ou DO_3 é lento e incompleto imediatamente após a têmpera e o ordenamento prosseguirá se a liga for re-aquecida para retornar à fase matriz, enquanto o desordenamento ocorrerá quando a liga for envelhecida numa temperatura partindo da fase martensítica. No ordenamento de longo alcance na estrutura $B2$ ou $L2_1$, a difusão de átomos através da migração de vacâncias deve ser dirigida para uma rota energeticamente mais favorável, a qual, no entanto, pode ser perturbada pela falha da estrutura martensítica. Por conseguinte, a migração das vacâncias perto das interfaces da fase martensítica não prosseguirá suficientemente, resultando em pares atômicos desordenados. Além disso, como principal efeito do envelhecimento, as vacâncias formadas durante a têmpera são acumuladas em torno das deslocções e da interface da fase martensítica, e o ordenamento da fase martensítica será parcialmente destruído e, assim, a nucleação durante a transformação martensítica reversa torna-se difícil, e a martensita é estabilizada, conduzindo a uma elevação da temperatura da transformação martensítica reversa^{70;71}.

Para a liga Cu-11,9%Al-2,5%Mn⁷², a existência de átomos de Mn pode ser outra razão para o aumento da temperatura da transformação martensítica. No estado pós-têmpera, a concentração de vacâncias é muito maior do que no estado de equilíbrio, o qual conduz a uma diminuição relativa da concentração de Mn. Portanto, a mudança relativa na concentração dos átomos de Mn deve ser proporcional à concentração de vacâncias na liga.

4.6 Efeito das adições de Ag na cinética isotérmica da precipitação bainítica em ligas de Cu-Al-Ag-Mn.

Os dados obtidos neste estudo, a partir da caracterização das ligas no envelhecimento, indicaram que as reações que ocorrem durante o processo de envelhecimento são: a reação de precipitação da fase α (precipitação bainítica) e precipitação da fase rica em Ag.

Considerando a variação da microdureza como uma propriedade física associada à fração transformada (y), mostrada na equação (1), foram obtidas curvas da fração transformada (y) em função do tempo de envelhecimento a partir das curvas da variação da microdureza em função do tempo de envelhecimento, mostrados nas figuras 52 a 63.

As figuras 79, 80 e 81 mostram os gráficos da variação da fração transformada (y) em função do tempo de envelhecimento, obtida a partir da equação (1), página 45, nos quais é possível observar que os valores da fração transformada, para todas as amostras, aumentam com o tempo de envelhecimento até atingir um máximo e depois permaneceram constantes. Este valor máximo deve estar relacionado com o término da reação.

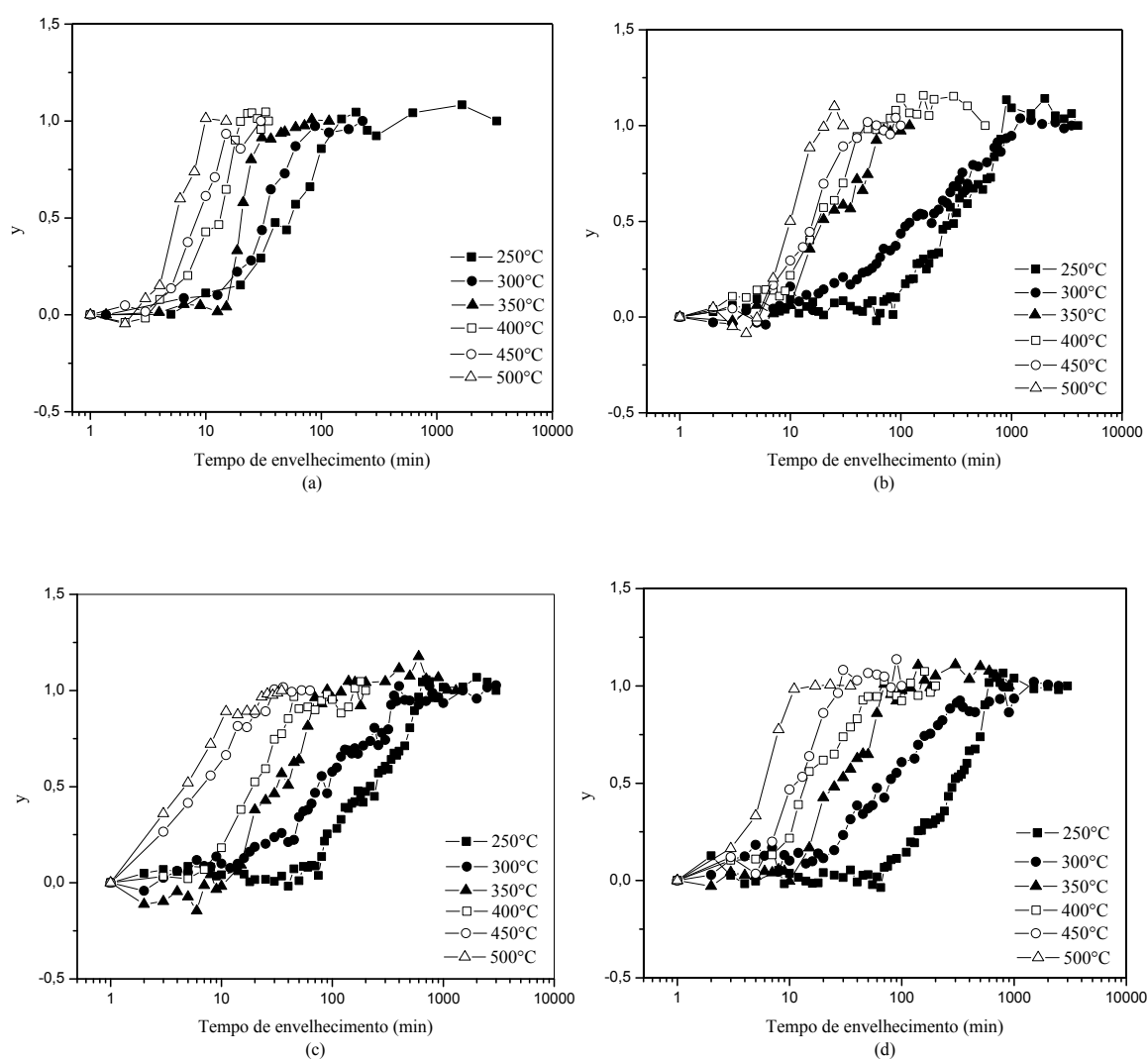
A equação (10) é obtida através da integração equação de JMA mostrada na equação (2);

$$y = 1 - \exp(-[kt]^n) \quad (10)$$

A equação (11) mostra a linearização da equação de JMA;

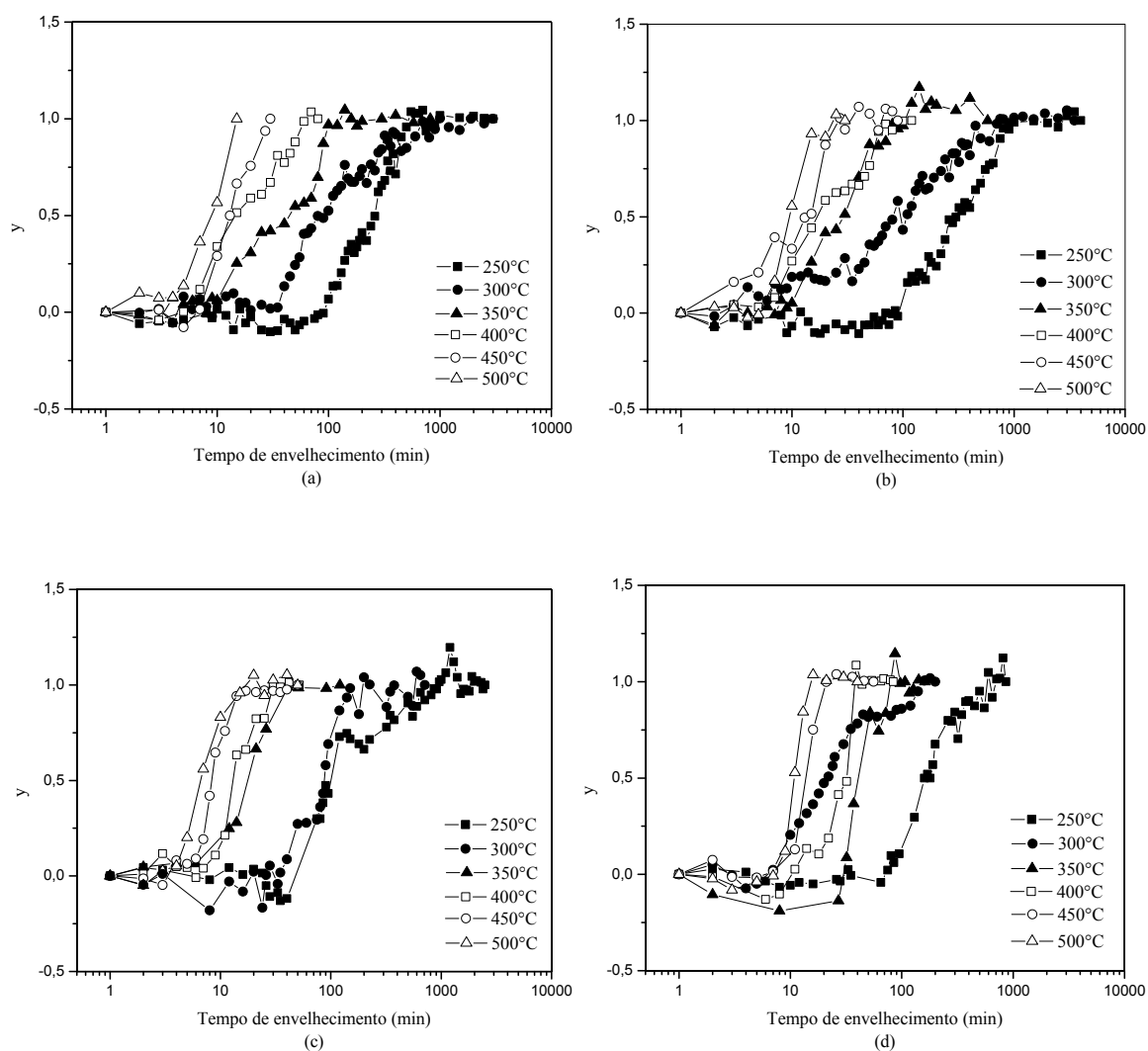
$$\ln[-\ln(1-y)] = n \ln k + n \ln t \quad (11)$$

Figura 79 - Gráficos da fração transformada (y) em função do tempo de envelhecimento obtidos a partir da equação (1) e das curvas de envelhecimento das figuras 53 a 56, para as ligas: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn.



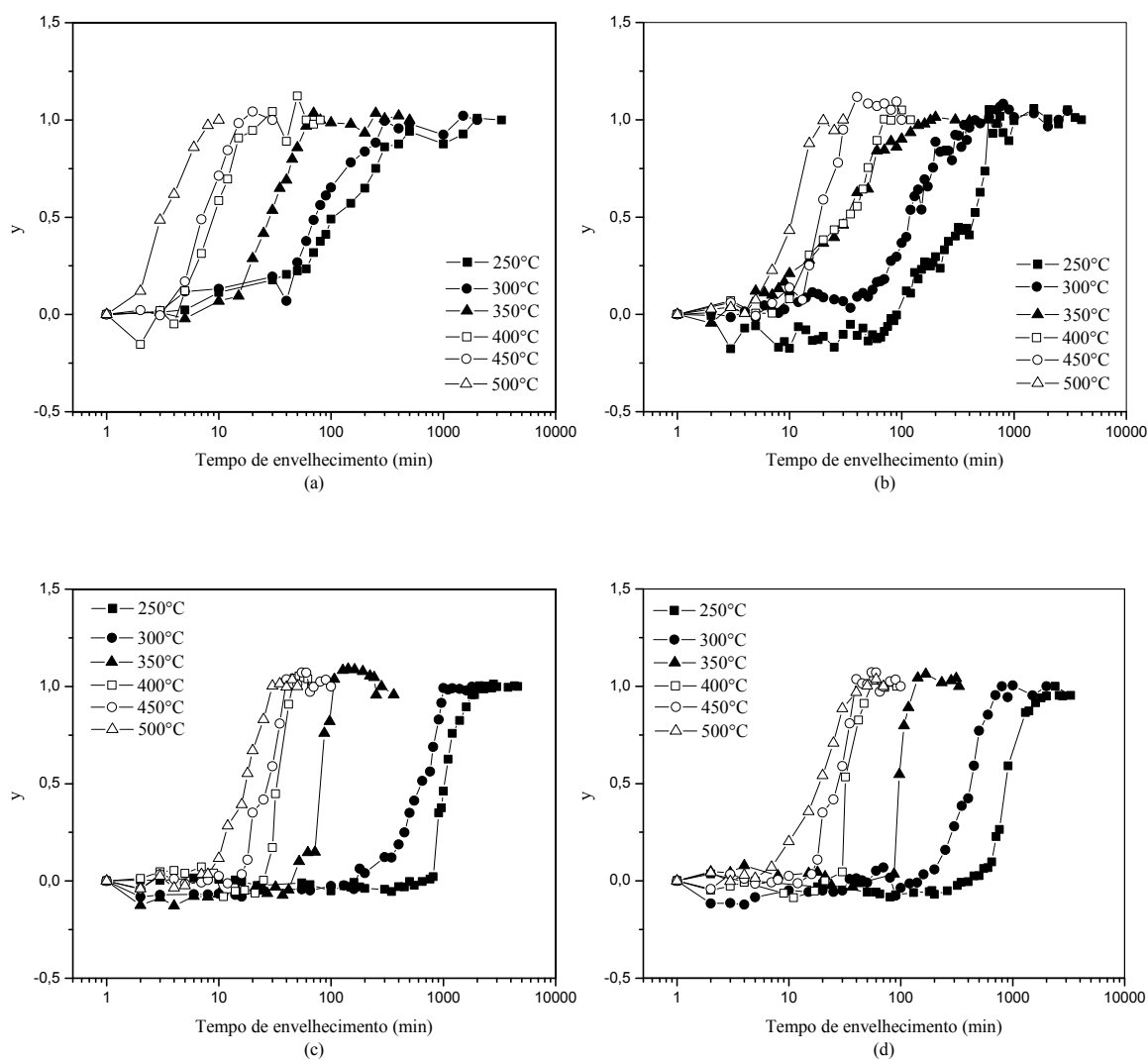
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 80 - Gráficos da fração transformada (y) em função do tempo de envelhecimento obtidos a partir da equação (1) e das curvas de envelhecimento das figuras 53 a 56, para as ligas: (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn.



Fonte: Elaborado pelo autor.

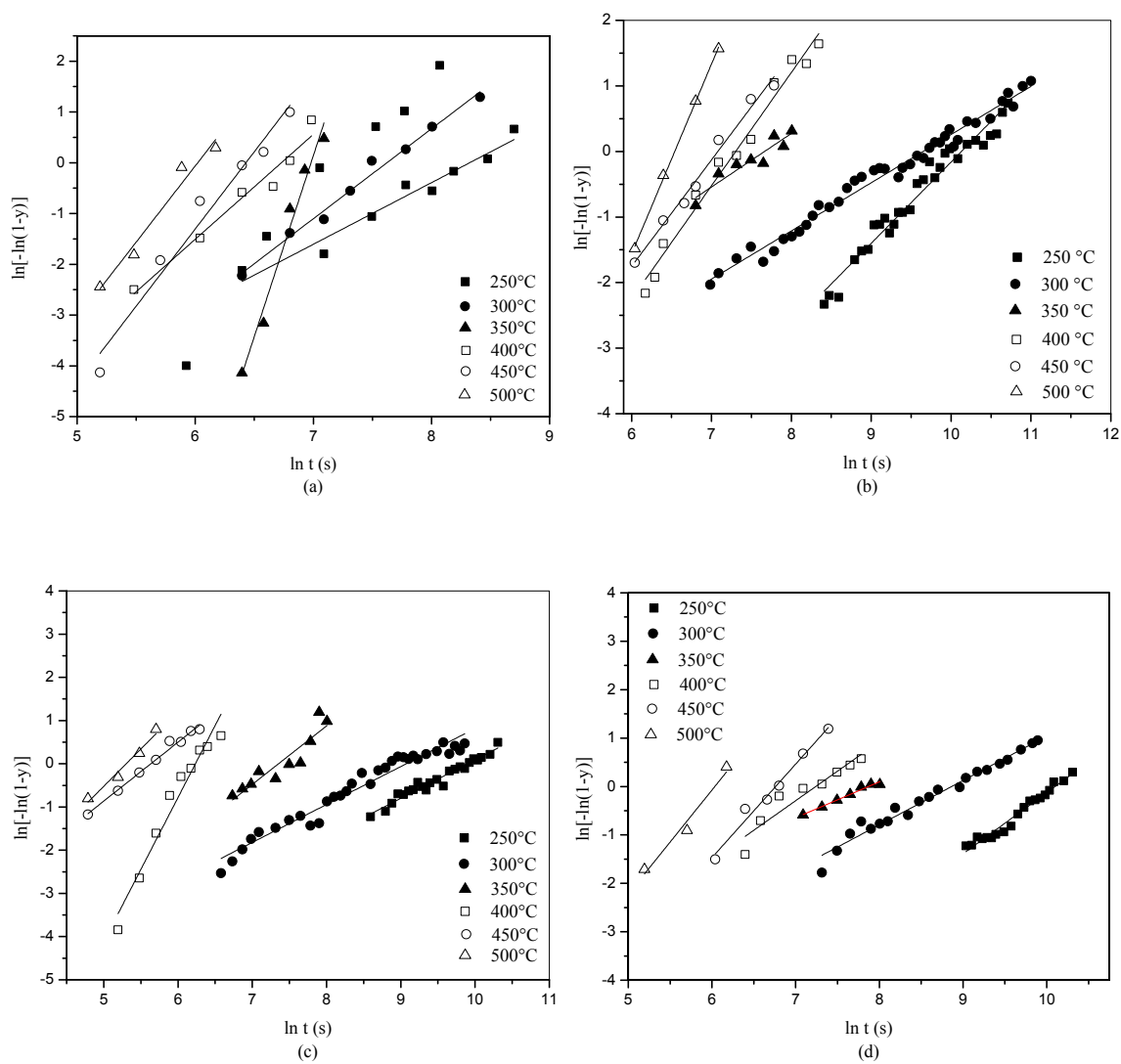
Figura 81 - Gráficos da fração transformada (y) em função do tempo de envelhecimento obtidos a partir da equação (1) e das curvas de envelhecimento das figuras 53 a 56, para as ligas: (a) Cu-9%Al-8%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn.



Fonte: Elaborado pelo autor.

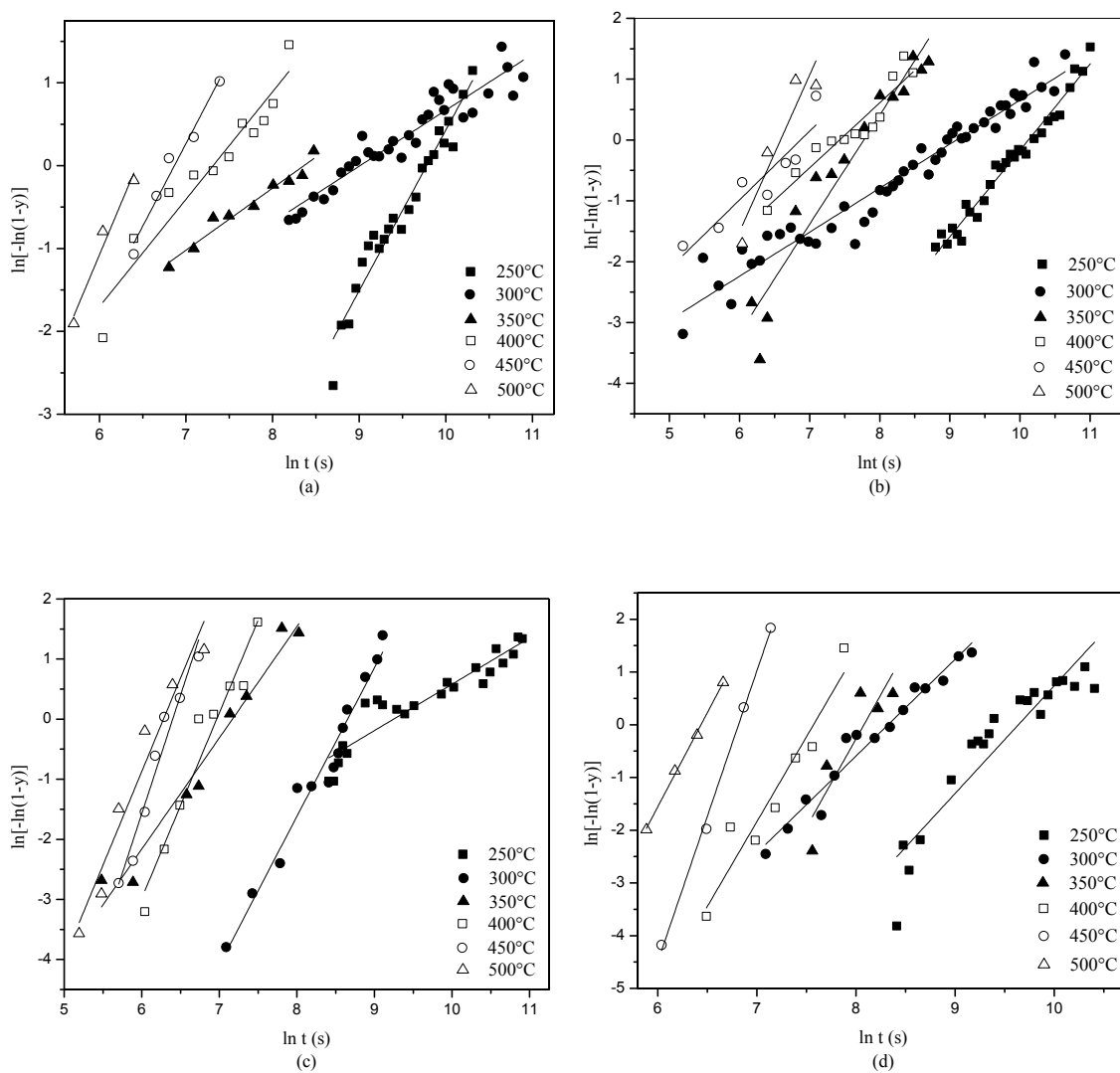
Os dados experimentais obtidos durante o envelhecimento foram ajustados à equação linearizada de Jonhson-Mehl-Avrami (JMA) eq. (9), gráfico de $\ln[-\ln(1-y)]$ vs $\ln t$, (tempo em segundos) mostrados nas figuras 82, 83 e 84. A partir da inclinação da reta dos gráficos mostrados nas figuras 82, 83 e 84, pode-se obter o coeficiente angular n e o coeficiente linear k . Os valores dos parâmetros cinéticos n e k são mostrados na tabela 4.

Figura 82 - Gráficos de $\ln[-\ln(1-y)]$ vs $\ln t$ obtidos para as ligas: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn.



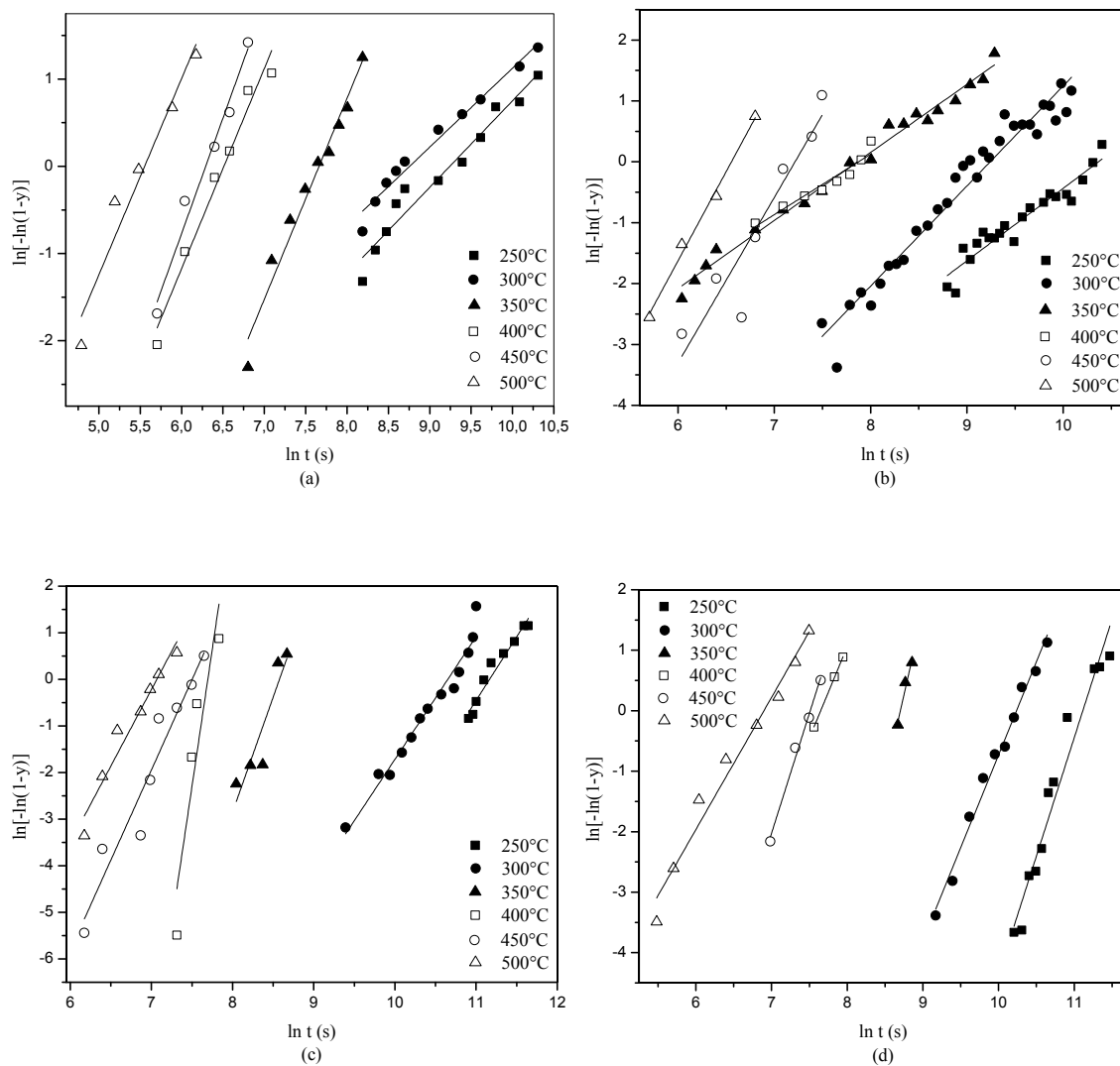
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 83 - Gráficos de $\ln[-\ln(1-y)]$ vs $\ln t$ obtidos para as ligas: (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 84 - Gráficos de $\ln[-\ln(1-y)]$ vs $\ln t$ obtidos para as ligas: (a) Cu-9%Al-8%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn.



Fonte: Elaborado pelo autor.

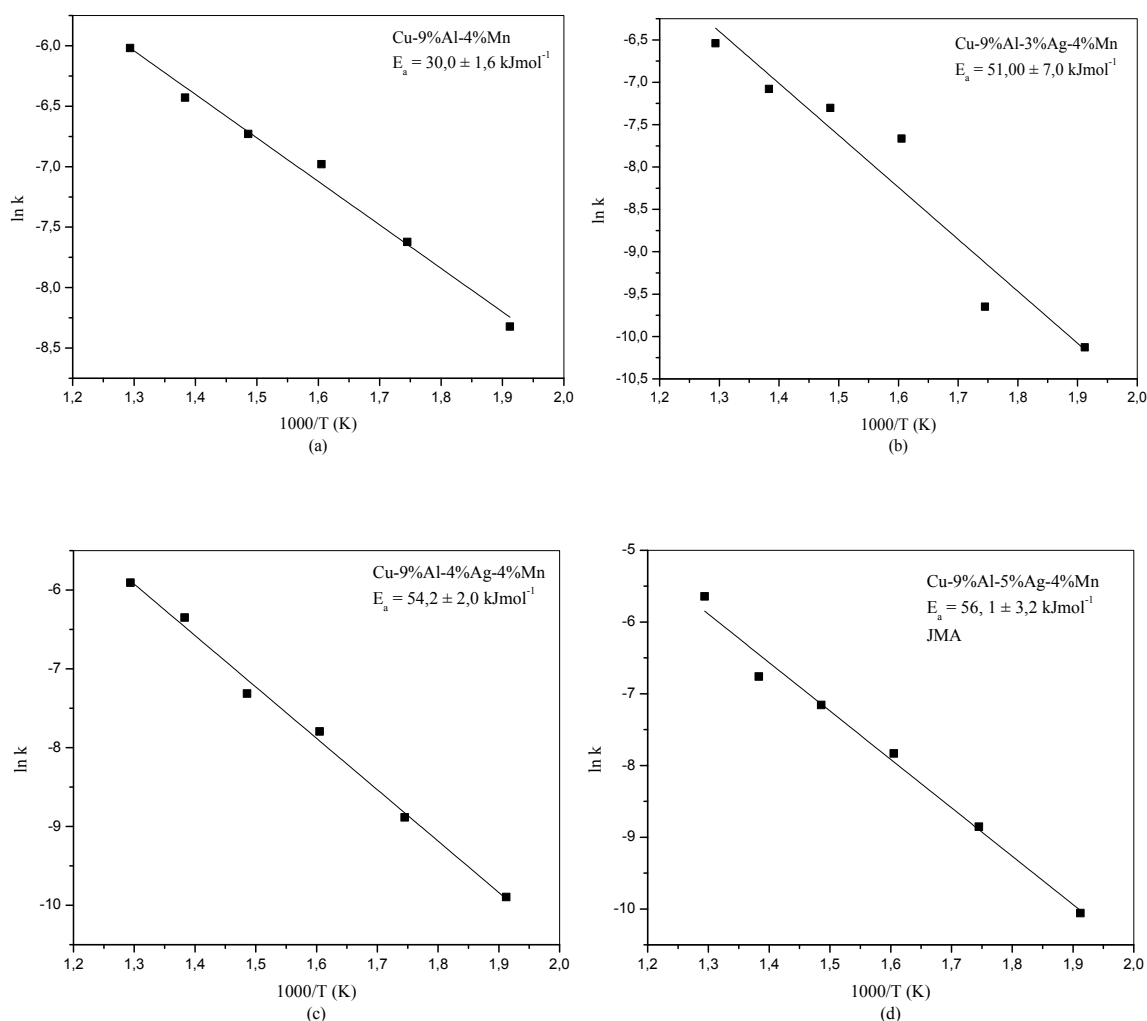
Tabela 4 - Tabela dos valores obtidos a partir do ajuste da equação de JMA para o expoente de tempo (n) e a constante de velocidade (k) para cada temperatura de envelhecimento, obtidos para as ligas estudadas.

Ligas	T (K)	n	k (s ⁻¹)	Ligas	T (K)	n	k (s ⁻¹)
Cu-9%Al-4%Mn	523	1,5	2,43E-04	Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn	523	1,0	9,65E-05
	573	1,5	4,89E-04		573	2,5	1,74E-04
	623	7,0	9,30E-04		623	2,0	7,70E-04
	673	3,0	1,20E-03		673	3,0	9,43E-04
	723	3,0	1,61E-03		723	4,0	1,66E-03
	773	3,0	2,43E-03		773	3,0	1,87E-03
Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn-	523	1,5	3,99E-05	Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn	523	2,5	6,52E-05
	573	1,0	6,45E-05		573	1,0	2,43E-04
	623	1,0	6,74E-04		623	3,5	3,10E-04
	673	1,5	4,69E-04		673	3,5	5,15E-04
	723	1,5	8,42E-04		723	5,5	1,10E-03
	773	3,0	1,44E-03		773	7,5	1,60E-03
Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn-	523	1,0	5,03E-05	Cu-9%Al-8%Mn	523	1,0	9,68E-05
	573	1,0	1,15E-04		573	1,0	1,57E-04
	623	1,5	6,40E-04		623	2,5	4,71E-04
	673	3,5	1,96E-03		673	2,5	1,49E-03
	723	1,5	3,57E-03		723	2,5	1,85E-03
	773	1,5	4,98E-03		773	2,5	3,88E-03
Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn-	523	1,5	4,11E-05	Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn	523	1,5	3,15E-05
	573	1,0	1,41E-04		573	1,5	9,69E-05
	623	1,0	3,82E-04		623	1,5	3,85E-04
	673	1,5	7,17E-04		673	1,0	3,81E-04
	723	1,5	1,16E-03		723	2,5	7,36E-04
	773	2,5	2,40E-03		773	3,0	1,42E-03
Cu-9%Al-6%Mn	523	1,5	5,66E-05	Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn	523	2,5	1,42E-05
	573	1,0	1,22E-04		573	2,5	2,37E-05
	623	1,0	2,34E-04		623	5,0	1,88E-04
	673	1,5	6,67E-04		673	12	4,55E-04
	723	1,5	1,04E-03		723	4,0	5,52E-04
	773	2,5	1,61E-03		773	3,5	8,53E-04
Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn	523	1,5	4,03E-05	Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn	523	4,0	1,59E-05
	573	1,0	1,12E-04		573	3,0	3,58E-05
	623	1,5	4,21E-04		623	5,5	1,66E-04
	673	1,0	5,94E-04		673	3,0	4,76E-04
	723	1,5	1,04E-03		723	4,0	5,47E-04
	773	2,5	1,38E-03		773	2,5	1,01E-03

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores da energia de ativação para a reação de precipitação da fase α podem ser obtidos a partir da equação de Arrhenius (6), considerando que k é a constante de velocidade da reação e que o processo cinético é termicamente ativado. As figuras 85, 86 e 87 mostram os gráficos de $\ln k$ em função de $1000/T$ que indicam a ocorrência de um único processo para as ligas estudadas.

Figura 85 - Gráficos de $\ln k$ em função de $1000/T$, utilizados para obter as energias de ativação (reação de precipitação da fase α) para as ligas: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn.

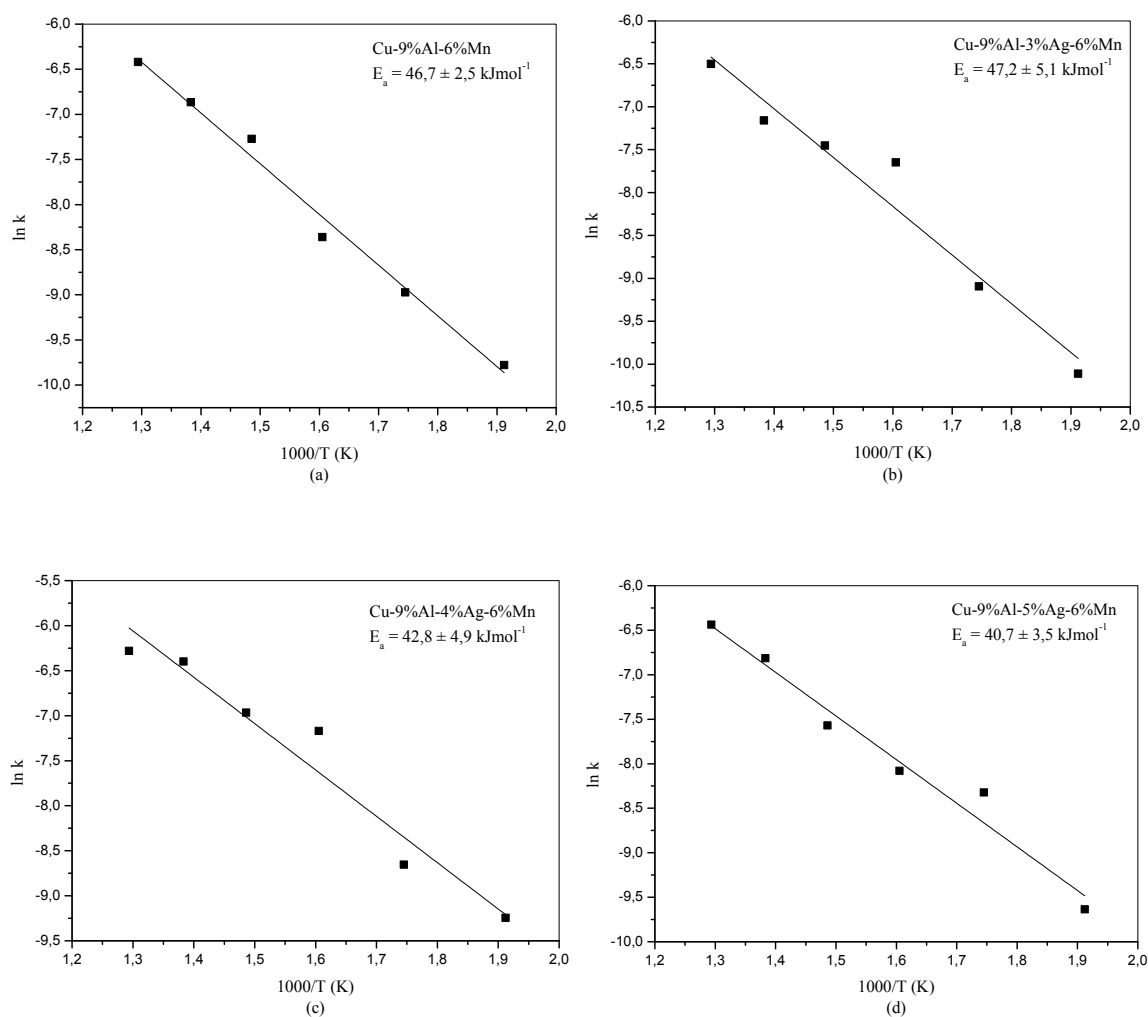


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores obtidos para o parâmetro cinético n , mostrados na tabela 4, indicam que o processo cinético em estudo corresponde a um crescimento controlado por difusão. Em todas as composições o início do processo parece corresponder a todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, com velocidade de nucleação nula ($n=1,5$). Com o aumento da temperatura a velocidade de nucleação passa a ser constante ($n=2,5$) ou crescente ($n>2,5$), com uma etapa intermediária de espessamento de cilindros ou agulhas ($n=1,0$)⁵. A variação nas concentrações de Mn e Ag parecem intensificar o processo, sem provocar uma mudança no mecanismo da reação.

O menor valor de energia de ativação obtido foi para a liga Cu-9%Al-4%Mn ($30,0 \pm 1,6 \text{ kJmol}^{-1}$) e o maior valor obtido foi para a liga Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn ($60,4 \pm 7,6 \text{ kJmol}^{-1}$). Os dados da energia de ativação para as ligas estudadas são mostradas na tabela 5.

Figura 86 - Gráficos de $\ln k$ em função de $1000/T$, utilizados para obter as energias de ativação (reação de precipitação da fase α) para as ligas: (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 87 - Gráficos de $\ln k$ em função de $1000/T$, utilizados para obter as energias de ativação (reação de precipitação da fase α) para as ligas: (a) Cu-9%Al-8%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn.

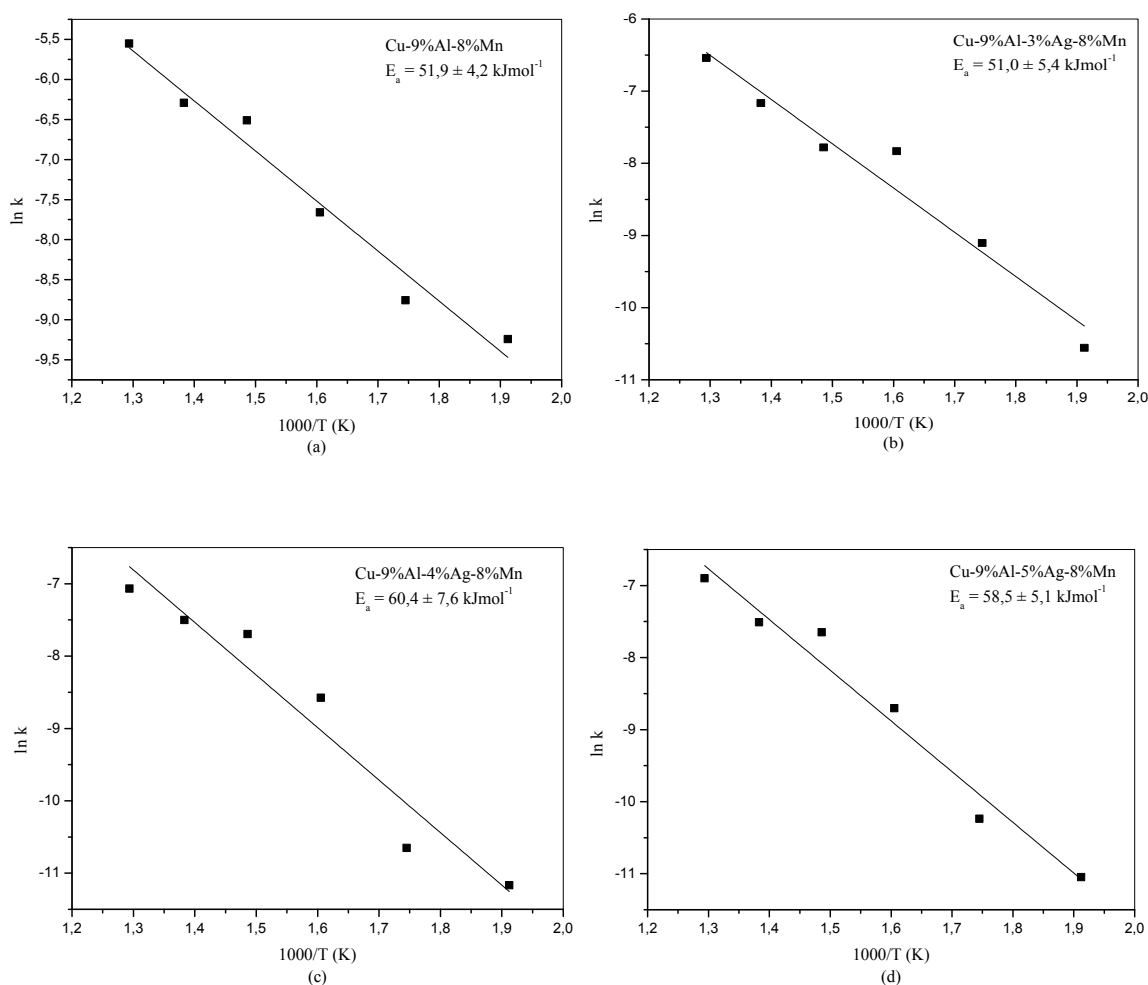


Tabela 5 - Valores da energia de ativação obtida para as ligas estudadas.

Ligas	$E_a \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$	Ligas	$E_a \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$	Ligas	$E_a \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$
Cu-9%Al-4%Mn	$30,0 \pm 1,6$	Cu-9%Al-6%Mn	$46,7 \pm 2,5$	Cu-9%Al-8%Mn	$51,9 \pm 4,2$
Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn	$51,0 \pm 6,9$	Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn	$47,2 \pm 5,1$	Cu-9%Al-3%Ag-8%Mn	$51,0 \pm 5,4$
Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn	$54,2 \pm 2,0$	Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn	$42,8 \pm 4,9$	Cu-9%Al-4%Ag-8%Mn	$60,4 \pm 7,6$
Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn	$56,1 \pm 3,2$	Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn	$40,7 \pm 3,5$	Cu-9%Al-5%Ag-8%Mn	$58,5 \pm 5,1$

Fonte: Elaborado pelo autor.

O valor da energia de ativação obtido, dentre todas as ligas foi aquele verificado para a liga Cu-9%Al-4%Mn. Este valor de energia de ativação ficou muito próximo daquele observado para o consumo da fase α , em torno de $30,60 \text{ kJmol}^{-1}$ durante o envelhecimento da liga Cu-10%Al⁷⁴. Então, para a liga Cu-9%Al-4%Mn a reação dominante no intervalo de tempo e temperatura considerados pode estar associado o consumo da fase α .

A figura 88 mostra os gráficos da fração relativa da fase α durante o envelhecimento das amostras, obtidos a partir dos dados de difratometria de raios X⁷⁴ mostrados nas figuras 64 a 66 e em destaque nesta figura para o pico de difração referente à fase α ($d_{hkl} \approx 2,15 \text{ \AA}$ e $2\theta \approx 41,65^\circ$) para as ligas Cu-9%Al-4%Mn (fig. 88-a), Cu-9%Al-6%Mn (fig. 88-b) e Cu-9%Al-8%Mn (fig. 88-c).

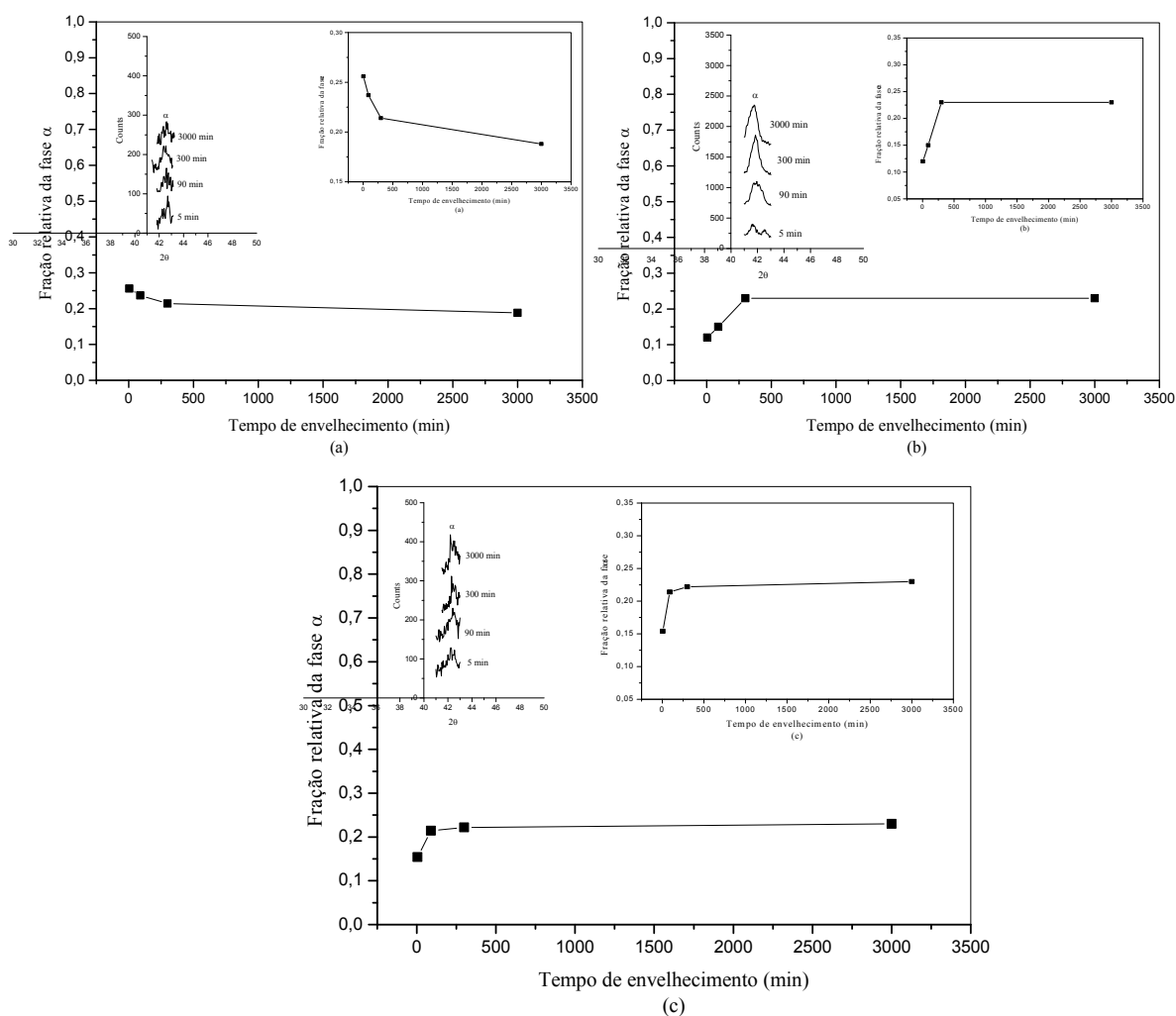
O gráfico da figura 88-a, correspondente à liga Cu-9%Al-4%Mn, mostra que a fração relativa da fase α diminui com a evolução do envelhecimento e este resultado está de acordo com a discussão proposta sobre o consumo da fase α .

Para as demais ligas estudadas neste projeto, pode-se observar que os valores obtidos para a energia de ativação ficaram próximos daquele obtido para a liga $\text{Cu}_{71,9}\text{Al}_{16,6}\text{Mn}_{9,3}\text{Ni}_{2}\text{B}_{0,2}$ ³⁸, em torno de 60 kJmol^{-1} . Portanto a energia de ativação para estas ligas está associada com o crescimento das placas da bainita, devido à difusão pela interface ao longo do contorno de grão entre a fase bainítica e a fase martensítica³⁸.

A partir dos valores da energia de ativação mostrados na tabela 5, é possível observar que com o aumento da concentração de Mn para as ligas ternárias de Cu-Al-Mn, observa-se um aumento nos valores da energia de ativação. Isto indica que a adição de manganês modificar o mecanismo de reação durante o envelhecimento e para adições de 6 e 8%Mn e perturba (dificulta) a reação de precipitação da fase α sobre a fase martensítica, aumentando assim os valores da energia de ativação. Isto é comprovado pelos gráficos da fração relativa da fase α em função do tempo de envelhecimento mostrados nas figuras 88- b e 88-c. Nestes gráficos pode-se observar que a fração relativa da fase α aumenta com a evolução do envelhecimento, para as ligas Cu-9%Al-6%Mn e Cu-9%Al-8%Mn, e este resultado está de acordo com a discussão proposta sobre a reação de precipitação da fase α sobre a fase martensítica. Ainda nas figuras 88-b e 88-c, pode-se observar que o aumento da fração relativa da fase α precipitada na liga Cu-9%Al-6%Mn é maior do que a fração relativa da fase α precipitada na liga Cu-9%Al-8%Mn, confirmando que a adição de Mn perturba a reação de precipitação da fase α .

Na liga Cu-9%Al-4%Mn, a solubilidade da Ag adicionada aumenta a concentração de manganês disponível para a reação; da mesma forma que nas ligas ternárias, a concentração de Mn e perturba a reação de precipitação da fase α sobre a fase martensítica, aumentando a energia de ativação com a adição de Ag. O mesmo efeito foi observado para a liga Cu-9%Al-8%Mn com adições de Ag.

Figura 88 - Gráficos da fração relativa da fase α durante o envelhecimento das amostras obtidas a partir da comparação dos dados de difratometria de raios X² mostrados nas figuras 64 a 66 para as ligas: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-6%Mn e (c) Cu-9%Al-8%Mn.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O máximo de solubilidade da prata no manganês deve ser em torno de 6%Mn e então, nas ligas de Cu-9%Al-6%Mn a solubilização da prata diminuir a fração relativa de Mn disponível, diminuindo assim os valores da energia de ativação para a reação de precipitação da fase α sobre a fase martensítica. Para a liga Cu-9%Al-8%Mn o limite máximo de solubilidade de Ag no Mn foi ultrapassado, o Mn remanescente está perturbando a reação de precipitação da fase α sobre a fase martensítica.

4.7 Estudo da cinética não-isotérmica de formação da fase β a partir das amostras recozidas.

Embora não constasse do projeto original, foi efetuado um estudo da cinética não-isotérmica de formação da fase β a partir das amostras submetidas a recozimento, uma vez que no projeto inicial tinha sido proposto o estudo da cinética não-isotérmica para a precipitação bainítica, mas em algumas amostras, este evento não foi observado isoladamente nas curvas DSC o que dificultaria sua descrição e interpretação. Então, como os dados de DSC obtidos para as amostras recozidas apresentaram uma regularidade em todas as amostras, esta parte foi incluída neste projeto.

O objetivo geral do estudo de reações termicamente ativadas é a obtenção de uma descrição do progresso da reação que seja válida para qualquer tratamento térmico, seja ele isotérmico ou não-isotérmico, por aquecimento linear ou qualquer outro tratamento não-isotérmico. Uma abordagem geral, encontrada em inúmeros trabalhos, é de que a velocidade da transformação durante a reação é o produto de duas funções, uma dependente da temperatura e outra da fração transformada (ϕ)⁷⁵.

$$\frac{d\beta}{dt} = f(\beta)k(T) \quad (12)$$

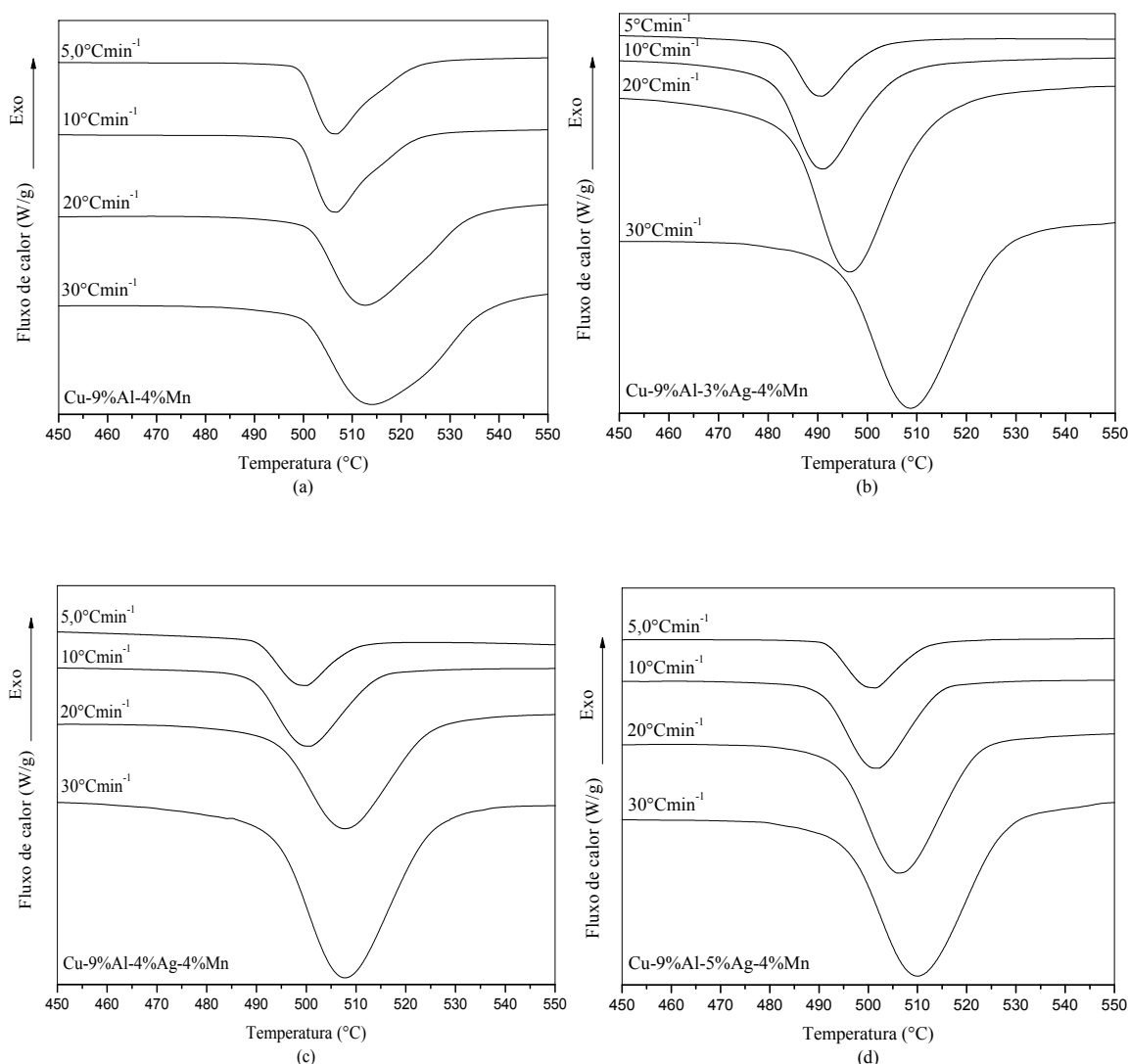
A função dependente da temperatura é geralmente considerada como uma função descrita pela equação de Arrhenius (6), página 48.

Portanto, para descrever o progresso da reação em todas as temperaturas e para todos os programas de tempo-temperatura, a função $f(\beta)$, e as constantes A e E_a precisam ser determinadas.

A energia de ativação de uma transformação, E_a , pode ser obtida por medidas da temperatura T_p , no ponto de máximo da velocidade de reação, enquanto a razão de aquecimento θ permanece constante. Em um ensaio de análise térmica, o máximo da velocidade de reação, na calorimetria exploratória diferencial (DSC), coincide com o pico da transformação. Medindo-se a temperatura de pico em várias razões de aquecimento e determinando o coeficiente angular do gráfico de $\ln[\beta/T_p^2]$ (método de Kissinger) em função de $1000/T_p$ é possível calcular a energia de ativação para o processo envolvido com o evento térmico⁷⁶.

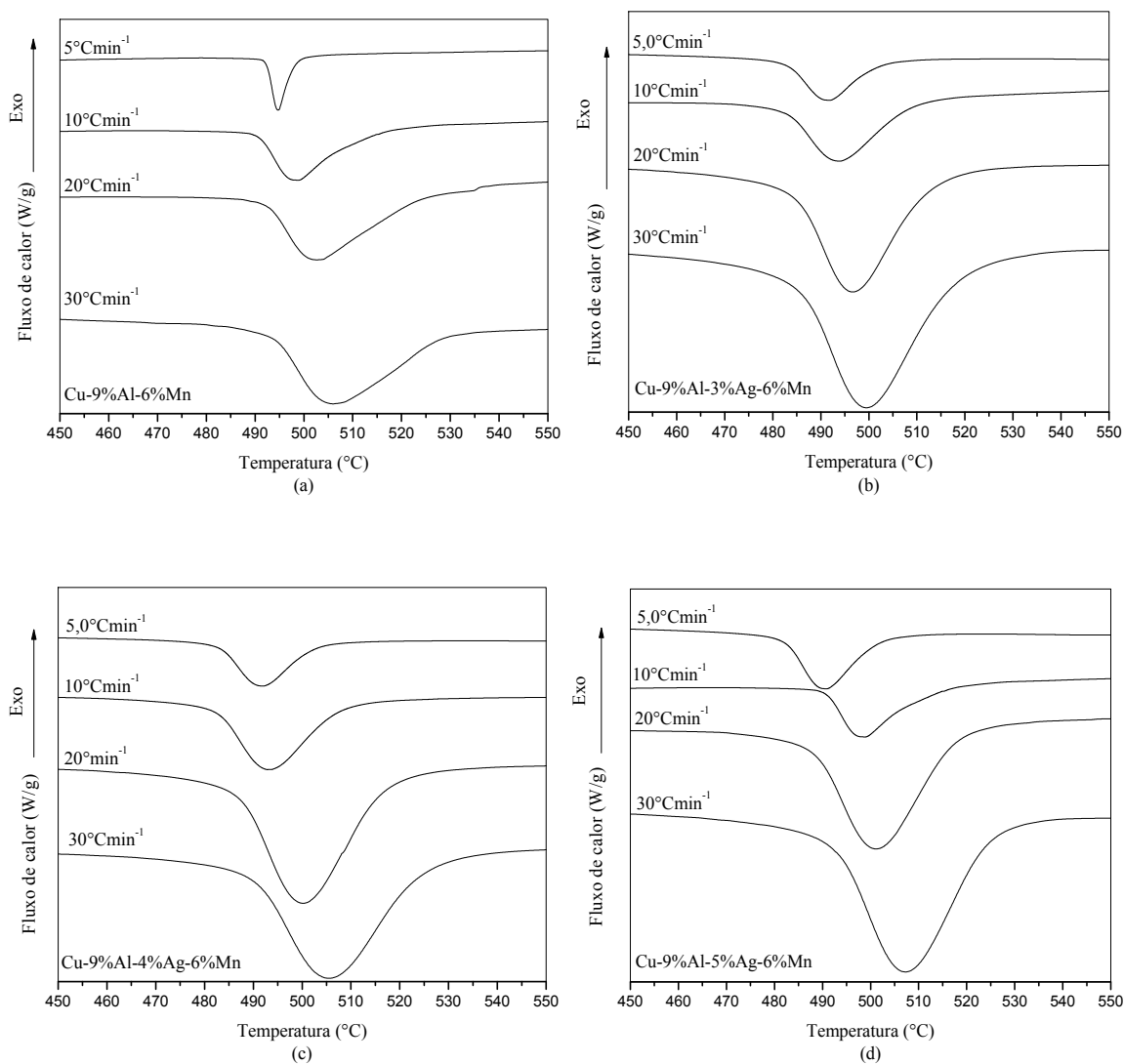
As figuras 89, 90 e 91 mostram a porção ampliada das curvas DSC, na região do pico P_2 , mostrada nas figuras 7, 8 e 9, respectivamente. Nestas figuras, pode-se observar que o pico P_2 é deslocado para temperaturas mais elevadas com o aumento da razão de aquecimento. Isto indica um processo governado pela cinética da reação, ocorrendo por um processo difusivo. Sendo assim, pode utilizar-se da cinética não-isotérmica para determinação dos parâmetros cinéticos, mais especificamente, da energia de ativação para o processo em questão.

Figura 89 - Porção ampliada das curvas DSC, na região do pico P_2 , mostradas na figura 7.



Fonte: Elaborado pelo autor.

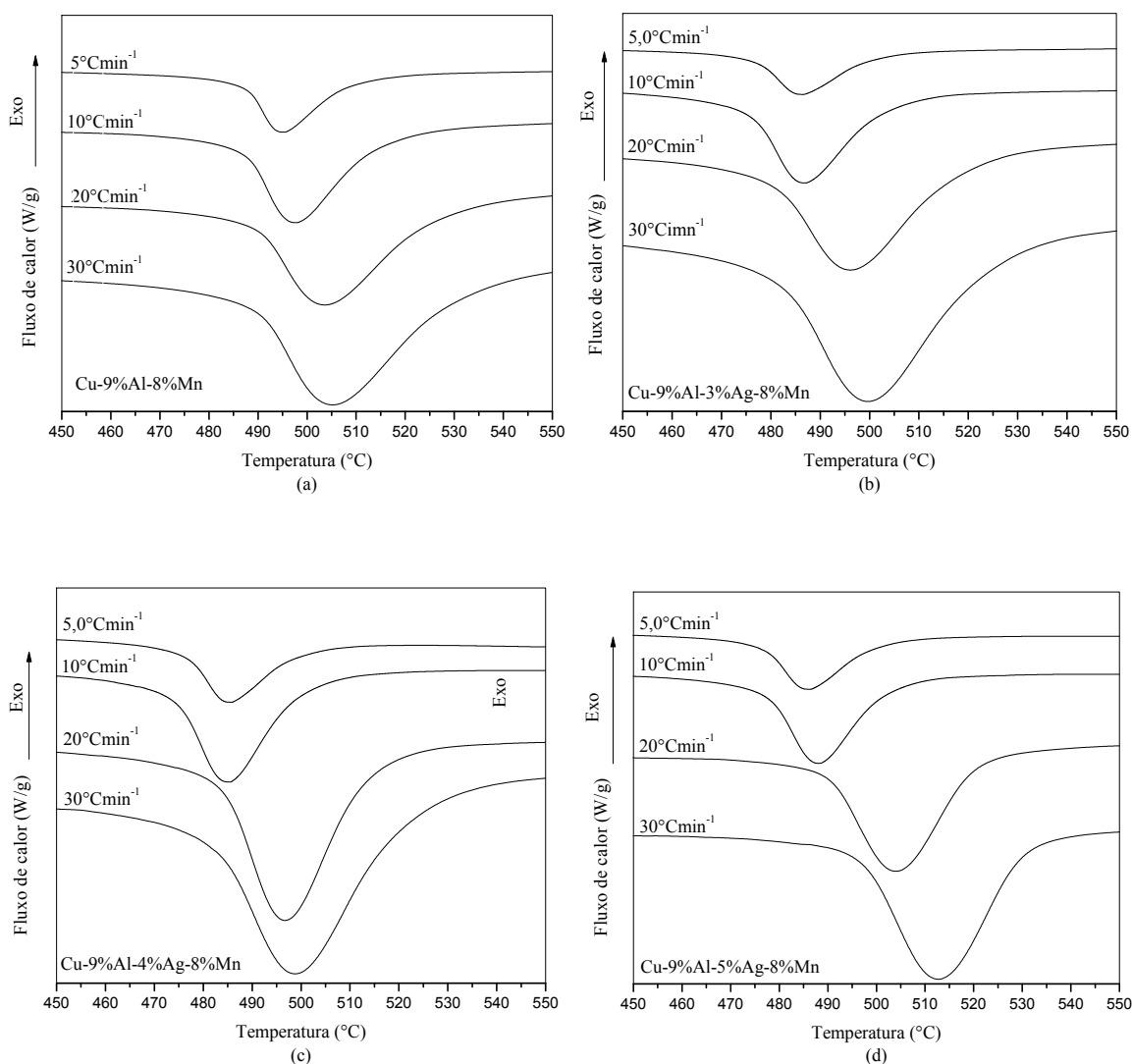
Figura 90 - Porção ampliada das curvas DSC, na região do pico P₂, mostradas na figura 8.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As figuras 92, 93 e 94 mostram os gráficos de $\ln [\beta/(T_p)^2]$ em função de $1000/T_p$, enquanto a figura 95 mostra a variação da energia de ativação em função da concentração de Ag para a formação da fase β , partindo das amostras submetidas a recozimento de 180 minutos a 850°C.

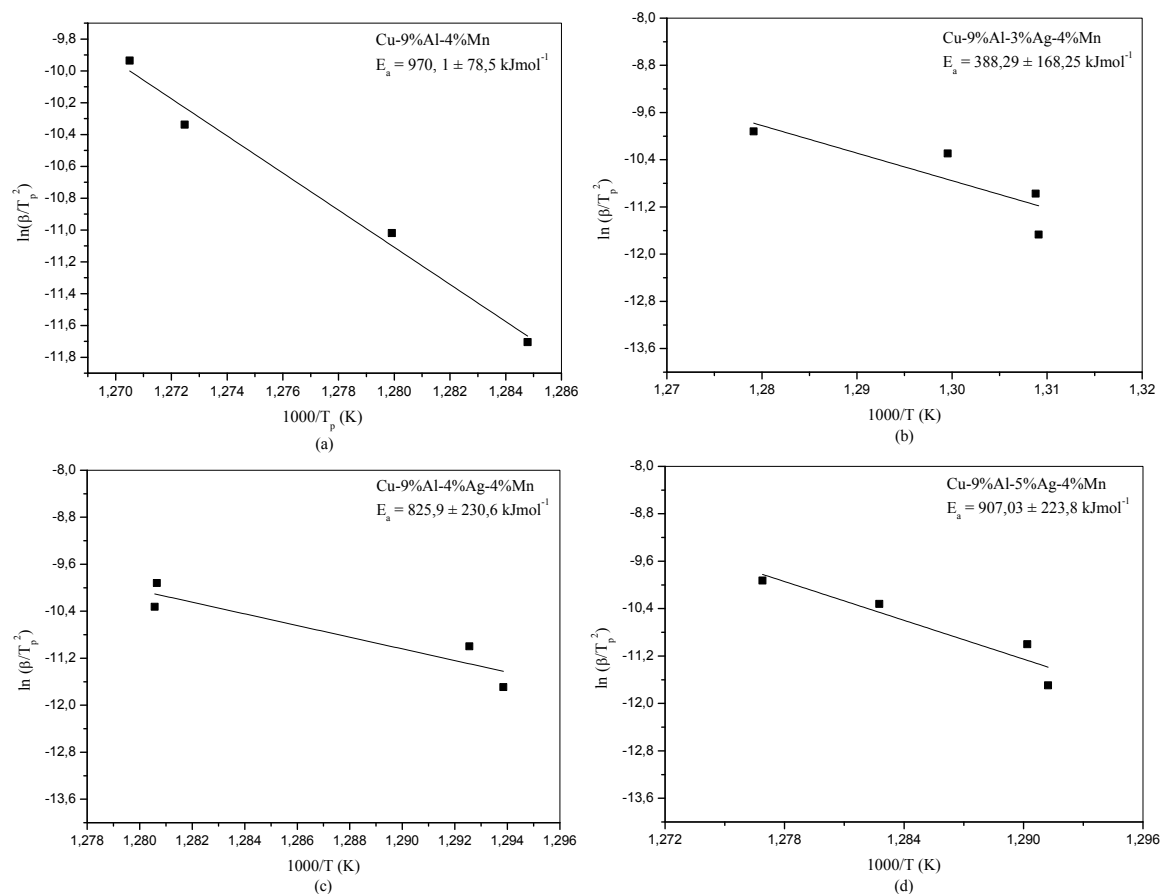
Figura 91 - Porção ampliada das curvas DSC, na região do pico P₂, mostradas na figura 9.



Fonte: Elaborado pelo autor.

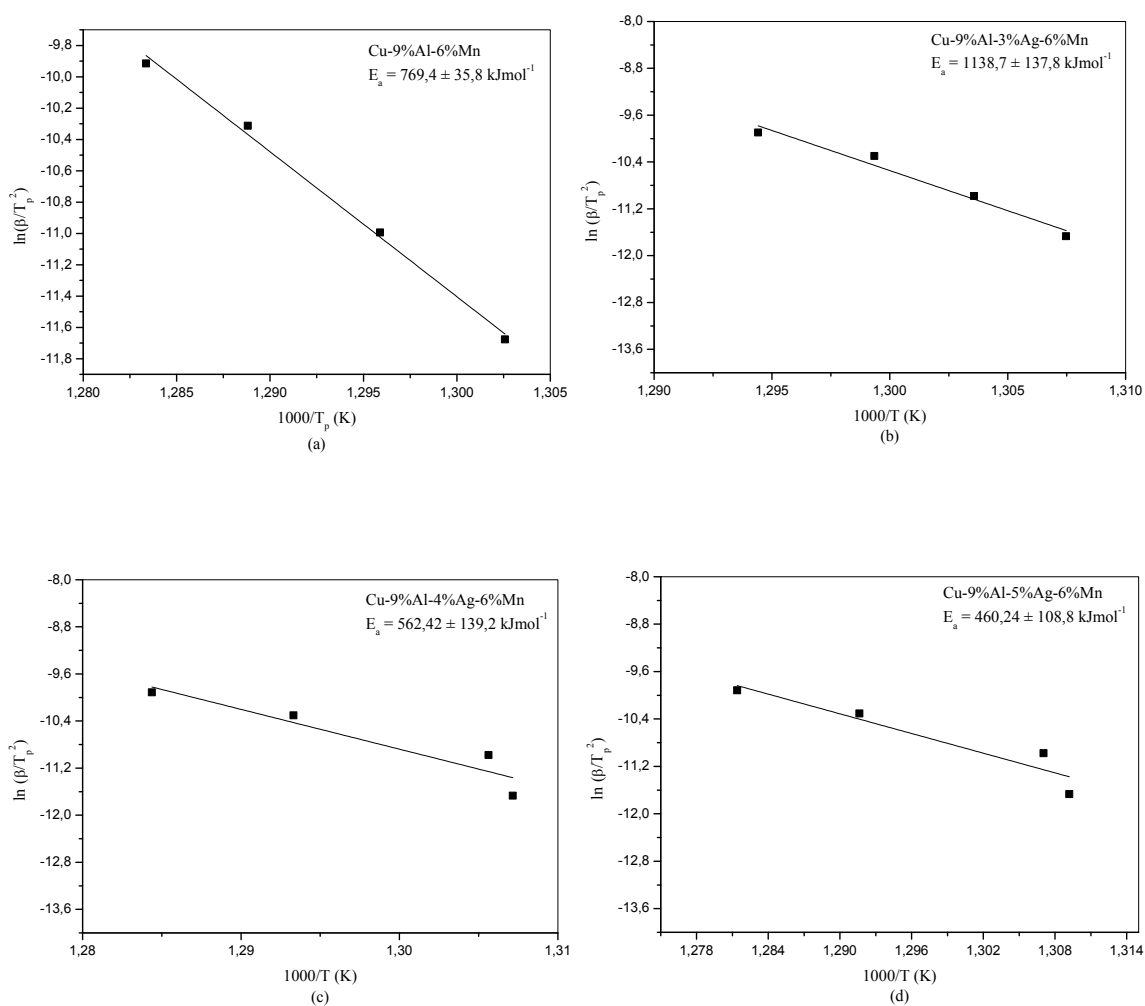
Para obtenção destas curvas foram utilizadas as curvas DSC das amostras submetidas a recozimento, mostradas nas figuras 7, 8 e 9 e da porção ampliada destas curvas, mostradas nas figuras 89, 90 e 91, para obter os valores da temperatura do pico relacionado ao pico P₂ associado com a transição $\beta_1 \rightarrow \beta$ (T_7 -Cu₂MnAl) de parte da martensítica que desordenou em torno de 300°C e devido também à reação T_3 -Cu₃Mn₂Al $\rightarrow$ β (T_7 -Cu₂MnAl).

Figura 92 - Gráficos de $\ln [\beta/(T_p)^2]$ em função de $1000/T$ (método de Kissinger), utilizados para obter as energias de ativação (formação da fase β) para as ligas: (a) Cu-9%Al-4%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-4%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-4%Mn.



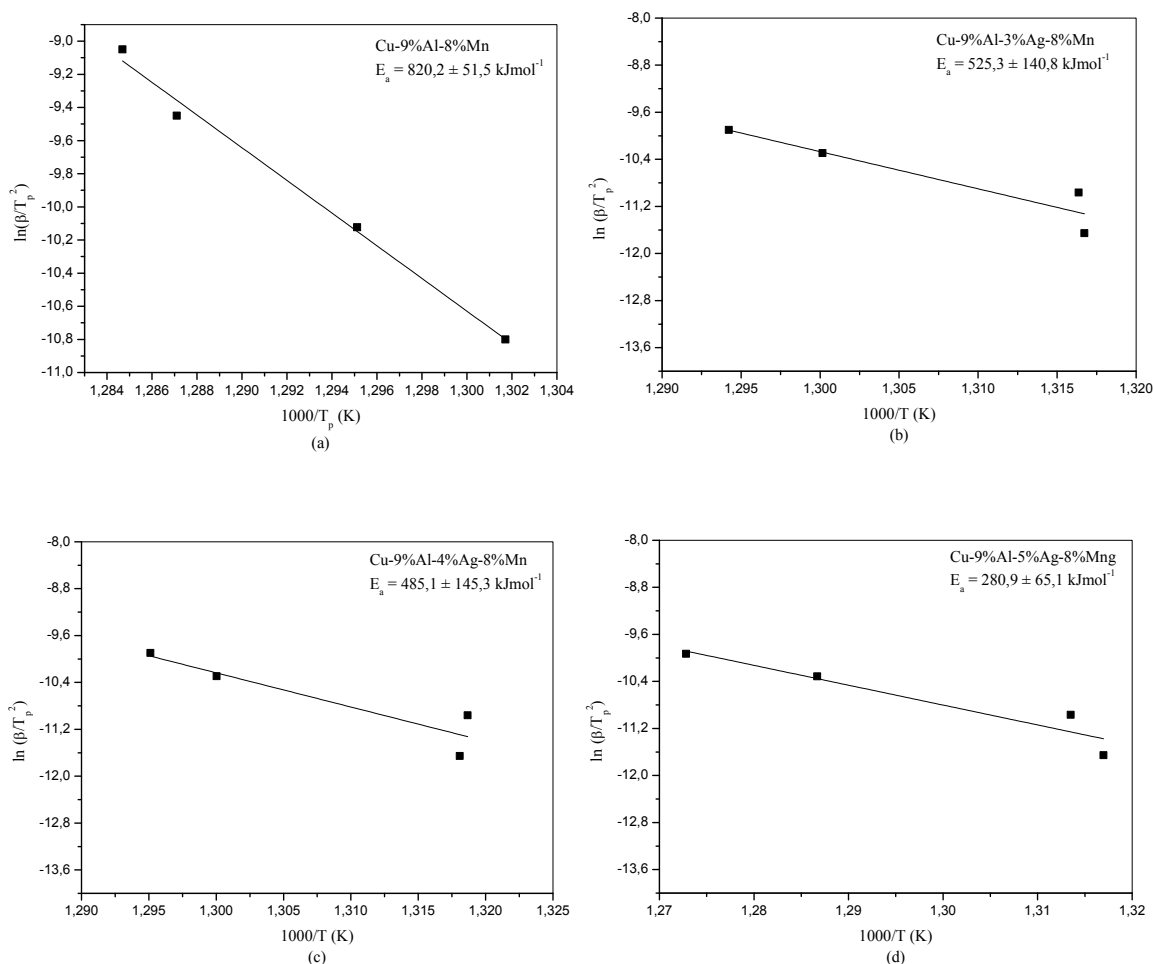
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 93 - Gráficos de $\ln [\beta/(T_p)^2]$ em função de $1000/T$ (método de Kissinger), utilizados para obter as energias de ativação (formação da fase β) para as ligas: (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 94 - Gráficos de $\ln [\beta/(T_p)^2]$ em função de $1000/T$ (método de Kissinger), utilizados para obter as energias de ativação (formação da fase β) para as ligas: (a) Cu-9%Al-6%Mn, (b) Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, (c) Cu-9%Al-4%Ag-6%Mn e (d) Cu-9%Al-5%Ag-6%Mn.



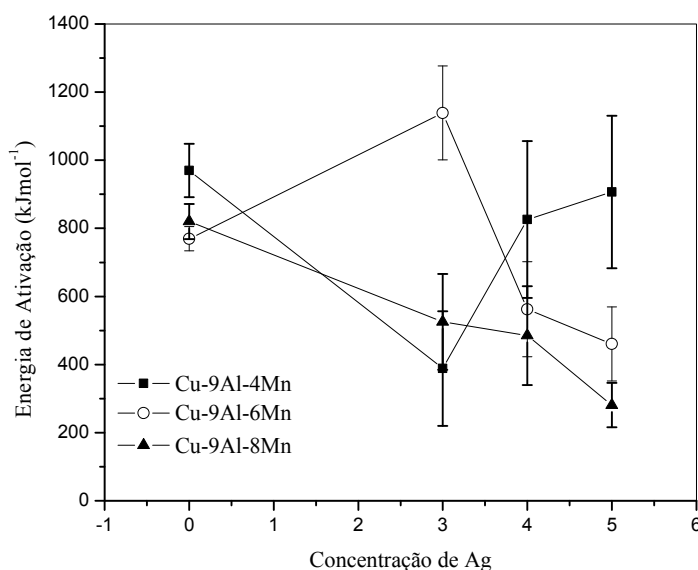
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores médios da energia de ativação obtidos para as ligas estudadas inicialmente recozidas estão mostradas na tabela 6 e na figura 95 e variam de 1138,7 a 280,9 kJmol⁻¹. Foi observado que os valores da energia de ativação para as ligas ternárias de Cu-Al-Mn diminuem com o aumento da concentração de Mn. Para as ligas Cu-9%Al-6%Mn e Cu-9%Al-8%Mn os valores da energia de ativação ficaram bastante próximos. Estes resultados confirmam o que foi discutido para as ligas recozidas, que o aumento da concentração de Mn amplia a região de existência da fase β , favorecendo sua formação.

Tabela 6 - Valores da energia de ativação para a formação da fase β a partir do método de Kissinger.

Concentração de Ag	Energia de Ativação (kJmol^{-1})		
	Cu-9%Al-4%Mn	Cu-9%Al-6%Mn	Cu-9%Al-8%Mn
0	970,1 $\pm$ 78,5	769,4 $\pm$ 35,8	820,2 $\pm$ 51,5
3	388,3 $\pm$ 168,2	1138,7 $\pm$ 137,8	525,3 $\pm$ 140,7
4	825,9 $\pm$ 230,6	562,4 $\pm$ 139,2	485,1 $\pm$ 145,3
5	907,0 $\pm$ 223,8	460,2 $\pm$ 102,8	280,9 $\pm$ 65,1

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 95 - Gráfico de variação da energia de ativação em função da concentração de Ag, obtida a partir da cinética não isotérmica pelo método de Kissinger, para a formação da fase β .

Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados parecem indicar que existe um máximo de solubilidade da prata no manganês, que deve ficar em torno de 6% Mn. Quando a concentração de Mn é menor do que 6%, como ocorre na liga contendo 4%Mn, a prata adicionada em torno de 3% é solubilizada principalmente no cobre, aumentando assim a fração relativa de Al que pode se combinar com Cu e Mn para formar a fase β . Aumentando a concentração de Ag (4 e 5%), parte dessa prata adicionada passa a ser solubilizada no Mn, diminuindo assim a fração relativa desse elemento e aumentando a energia de ativação. Para a concentração de 6%Mn, que deve ser o máximo de solubilidade da prata no manganês, a maior parte da prata adicionada, principalmente em

baixas concentrações, como 3%Ag, será solubilizada preferencialmente no Mn, diminuindo assim a fração desse elemento disponível para a reação e aumentando a energia de ativação. Para maiores teores de Ag (4 e 5%Ag), como o limite de solubilidade foi atingido, a prata remanescente será solubilizada principalmente na matriz Cu, aumentando assim a fração de Al disponível para a reação e diminuindo a energia de ativação. Nas ligas contendo 8%Mn, o mesmo processo se verifica, mas agora a concentração de Mn está acima do máximo de solubilização da prata e haverá uma fração remanescente de Mn disponível para reagir. O restante da prata adicionada passa a ser solubilizado na matriz de Cu o que aumenta a fração relativa de Al, junto com a parte remanescente de Mn, diminuem a energia de ativação da reação de formação da fase β . Estes resultados estão de acordo com os dados obtidos para as ligas envelhecidas isotermicamente.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para as transições estáveis, durante o aquecimento, mostraram a seguinte sequência de reações: $(\alpha_2 \rightarrow \alpha)$, $\beta_1 \rightarrow \beta$ -(T₇-Cu₂MnAl) e T₃-(Cu₃Mn₂Al) $\rightarrow \beta$ -(T₇-Cu₂MnAl). As adições de Mn ampliam a região de existência da fase β e os resultados ainda indicaram que a precipitação da fase rica em Ag ocorre a partir da matriz rica em cobre e a presença de Mn deve alterar a aderência destes precipitados na matriz.

Os resultados obtidos para as transições metaestáveis, durante o aquecimento, mostraram as seguintes reações: precipitação da fase α a partir da fase martensítica (transformação bainítica), transição $\beta' \rightarrow \beta_1(\text{DO}_3)$ e parte da decomposição da fase β_1 nas fases α , γ e T₃, transição $\beta_1(\text{DO}_3) \rightarrow \beta_2(\text{B2})$ e a transição $\beta_2(\text{B2}) \rightarrow \beta(\text{A2})$. Para as ligas contendo Ag, além das reações já citadas pode-se observar a ocorrência de mais duas reações: reação de precipitação e dissolução de Ag. Os resultados obtidos mostraram também que com o aumento da razão de aquecimento para as curvas DSC algumas reações podem ser suprimidas.

Os resultados da variação da microdureza obtidos para as ligas recozidas mostraram que a dureza do grão da fase α aumenta com as adições de Ag e Mn, indicando que este aumento da dureza está associado à dissolução de Ag e Mn na fase α .

Os resultados da variação da microdureza obtidos para as ligas submetidas a têmpera mostraram um aumento dos valores da dureza no intervalo de temperaturas de 250 a 350°C, que está associado com a reação de precipitação da fase α sobre a fase martensítica (transformação bainítica). Os resultados dos difratogramas de raios X e das micrografias eletrônica de varredura confirmaram a existência de uma reação de precipitação da fase rica em Ag.

Os resultados das medidas da resistividade elétrica com a temperatura mostraram que as adições de Ag modificam a temperatura de transição e o valor da resistividade elétrica. Esse efeito é mais acentuado nas ligas Cu-9%Al-3%Ag-4%Mn e Cu-9%Al-3%Ag-6%Mn, provavelmente devido a uma maior interação Mn-Ag na matriz.

Os resultados obtidos durante o envelhecimento das ligas mostraram que, no intervalo de tempo e temperatura considerados, a fase martensítica foi estabilizada e a reação dominante para a liga Cu-9%Al-4%Mn é a reação de consumo da fase α e para as demais ligas a reação dominante é a precipitação da fase α (precipitação bainítica), com o crescimento das placas da bainita, devido à difusão pela interface ao longo do contorno de grão entre a fase bainítica e a fase martensítica. Para as ligas ternárias o aumento na

concentração de Mn perturba a reação de precipitação da fase α , aumentando a energia de ativação. Para a liga Cu-9%Al-4%Mn a Ag adicionada é solubilizada na matriz aumenta a fração de Mn disponível, o que deve perturbar a reação de precipitação da fase α , aumentando a energia de ativação. Para a liga Cu-9%Al-6%Mn, a maior solubilização de Ag no manganês deve diminuir a fração relativa de Mn disponível e diminuir os valores da energia de ativação, com a adição de Ag, para a reação de precipitação da fase α sobre a fase martensítica. Para a liga Cu-9%Al-8%Mn a maior concentração de Mn aumenta a fração deste elemento disponível na matriz e este Mn remanescente está perturbando a reação de precipitação da fase α sobre a fase martensítica, aumentando assim a energia de ativação para a reação de precipitação da fase α sobre a fase martensítica.

Os resultados obtidos para a cinética não isotérmica para a formação da fase β mostraram que existe um máximo de solubilidade da prata no manganês, que deve ficar em torno de 6% Mn. Quando a concentração de Mn é menor do que 6%, como ocorre na liga contendo 4%Mn, a prata adicionada em torno de 3% é solubilizada principalmente no cobre, aumentando assim a fração relativa de Al que pode ser combinar com Cu e Mn para formar a fase β . Aumentando a concentração de Ag (4 e 5%), parte dessa prata adicionada passa a ser solubilizada no Mn, diminuindo assim a fração relativa desse elemento e aumentando a energia de ativação. Para a concentração de 6%Mn, está ocorrendo o máximo de solubilidade da prata no manganês, a maior parte da prata adicionada, principalmente em baixas concentrações, como 3%Ag, será solubilizada preferencialmente no Mn, diminuindo assim a fração desse elemento disponível para a reação e aumentando a energia de ativação. Para maiores teores de Ag (4 e 5%Ag), como o limite de solubilidade foi atingido, a prata remanescente será solubilizada principalmente na matriz Cu, aumentando assim a fração de Al disponível para a reação e diminuindo a energia de ativação. Nas ligas contendo 8%Mn, o mesmo processo se verifica, mas agora a concentração de Mn está acima do máximo de solubilização da prata e haverá uma fração remanescente de Mn disponível para reagir. O restante da prata adicionada passa a ser solubilizado na matriz de Cu e o aumento da fração relativa de Al, junto com a parte remanescente de Mn, diminui a energia de ativação da reação de formação da fase β .

REFERÊNCIAS

- 1 COTTRELL, A. H. **Introdução à metalurgia**. 3. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1993. 810 p.
- 2 VAN NACK, L. H. **Princípios de ciências dos materiais**. São Paulo: Edgard Blücher, 1970. 427 p.
- 3 DOHERTY, R. D. Diffusive phase transformation in the solid state. In: CAHN, R. W.; HAASEN, P. (Ed.). **Physical metallurgy**. Amsterdam: North Holland, 1996. v. 2, cap. 15, p. 1363-1505.
- 4 SCHWIND, M.; ÅGREN, J. A random walk approach to Oswald Ripening. **Acta Materialia**, v. 49, n. 18, p. 3821-3828, 2001.
- 5 CHRISTIAN, J. W. **The theory of transformations in metals and alloys, part II**. Amsterdam: Pergamon Press, 2002. 2 v.
- 6 KULKARNI, S. D. Thermodynamics of martensitic and eutectoid transformations in the Cu-Al system. **Acta Metallurgica**, v. 21, n. 10, p. 1461-1469, 1973.
- 7 CHRISTIAN, J. W. **The theory of transformations in metals and alloys, part I**. Amsterdam: Pergamon Press, 1975. p. 13-16.
- 8 SILVA, R. A. G. **Estudo da cinética de decomposição da fase martensítica na liga Cu-10%Al com adições de Ag**. 2008. 131 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- 9 KWARCIAK, J. Phase transformations in Cu-Al and Cu-Zn-Al alloys. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 31, n. 3, p. 559-566, 1986.
- 10 KUSTOV, S. et al. Chemical and mechanical stabilization of martensite. **Acta Materialia**, v. 52, n. 15, p. 4547-4559, 2004.
- 11 SURESH, N.; RAMAMURTY, U. Effect of aging on mechanical behavior of single crystal Cu-Al-Ni shape memory alloys. **Materials Science and Engineering A: Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 454, p. 492-499, 2007.
- 12 IBARRA, A. et al. Evolution of microstructure and thermomechanical properties during superelastic compression cycling in Cu-Al-Ni single crystals. **Acta Materialia**, v. 55, n. 14, p. 4789-4798, 2007.
- 13 SADE, M. et al. Fatigue and martensitic transitions in Cu-Zn-Al and Cu-Al-Ni single crystals: mechanical behaviour, defects and diffusive phenomena. **Smart Materials & Structures**, v. 16, n. 1, p. S126-S136, 2007.
- 14 ORGÉAS, L. et al. Hysteretic behaviour of a Cu-Zn-Al single crystal during superelastic shear deformation. **Scripta Materialia**, v. 51, n. 4, p. 297-302, 2004.

- 15 AUGUET, C. et al. Metastable effects on martensitic transformation in SMA. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 88, n. 2, p. 537-548, 2007.
- 16 ARAUJO, C. J. de; GONZALEZ, C. H. On two-step strain-temperature behavior in Cu-Zn-Al shape memory alloy wire actuators. **Smart Materials & Structures**, v. 16, n. 3, p. 884-890, 2007.
- 17 KUSTOV, S. et al. Pinning-induced stabilization of martensite: Part I. Stabilization due to static pinning of interfaces. **Acta Materialia**, v. 52, n. 10, p. 3075-3081, 2004.
- 18 KUSTOV, S. et al. Pinning-induced stabilization of martensite: Part II. Kinetic stabilization in Cu-Zn-Al alloy due to pinning of moving interfaces. **Acta Materialia**, v. 52, n. 10, p. 3083-3096, 2004.
- 19 NIKOLAEV, V. I. et al. Pseudoelastic deformation and generation of reactive stresses in a Cu-Al-Ni shape-memory alloy in the temperature range 4.2-293 K. **Physics of the Solid State**, v. 49, n. 10, p. 1878-1883, 2007.
- 20 LANDA, M. et al. Temperature dependence of elastic properties of cubic and orthorhombic phases in Cu-Al-Ni shape memory alloy near their stability limits. **Materials Science and Engineering A: Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 462, n. 1/2, p. 320-324, 2007.
- 21 ZHANG, H. S.; KOMVOPOULOS, K. Thermomechanical effects on phase transformations in single-crystal Cu-Al-Ni shape-memory alloy. **Journal of Materials Research**, v. 22, n. 4, p. 994-1003, 2007.
- 22 KUSTOV, S. et al. Two-stage reverse transformation in hyperstabilized β_1' martensite. **Scripta Materialia**, v. 46, n. 11, p. 817-822, 2002.
- 23 WARLIMONT, H.; FURRER, P. Interrelations between metastable phases formed by rapid solidification and by martensitic transformation. **Fizika**, v. 2, n. 2, p. 261-267, 1970. Suppl.
- 24 SWANN, P. R.; WARLIMONT, H. The electron-metallography and crystallography of copper-aluminum martensites. **Acta Metallurgica**, v. 11, n. 6, p. 511-527, 1963.
- 25 ADORNO, A.; GUERREIRO, M.; BENEDETTI, A. Thermal behavior of Cu-Al alloys near the α -Cu-Al solubility limit. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 65, n. 1, p. 221-229, 2001.
- 26 WANG, Q. Z. et al. Damping behavior of porous CuAlMn shape memory alloy. **Materials Letters**, v. 61, n. 11/12, p. 2598-2600, 2007.
- 27 IBARRA, A. et al. Martensite nucleation on dislocations in Cu-Al-Ni shape memory alloys. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 10, p. 101907/1-101907/3, 2007.
- 28 PLANES, A. et al. Kinetics of martensitic transitions in shape-memory alloys. **Scripta Materialia**, v. 50, n. 2, p. 181-186, 2004.

- 29 KUSTOV, S.; MORIN, M.; CESARI, E. On the instantaneous stabilization in Cu–Al–Be β_1' martensite. **Scripta Materialia**, v. 50, n. 2, p. 219-224, 2004.
- 30 OTSUKA, K.; REN, X. Mechanism of martensite aging effect. **Scripta Materialia**, v. 50, n. 2, p. 207-212, 2004.
- 31 MASSALSK, T. B.; PEREPEZK, J. H. Constitution and phase relationships in copper-silver-aluminum ternary-system. **Zeitschrift Fur Metallkunde**, v. 64, n. 3, p. 176-181, 1973.
- 32 ADORNO, A. T.; CILENSE, M.; GARLIPP, W. Phase-relationships in the copper silver aluminum ternary-system, near the copper-rich corner. **Journal of Materials Science Letters**, v. 8, n. 3, p. 281-284, 1989.
- 33 VILLARS, P.; PRINCE, A.; OKAMOTO, H. **Handbook of ternary alloy phase diagrams**. Materials Park: ASM International, 1997. p. 2000-2009.
- 34 GUILMANY, J. M. et al. A new Cu-based SMA with extremely high martensitic transformation temperatures. **Journal Physics IV**, v. 5, n. C2, p. C2/361-C2/365, 1995.
- 35 KAINUMA, R. et al. Phase equilibria and Heusler phase stability in the Cu-rich portion of the Cu-Al-Mn system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 266, n. 1/2, p. 191-200, 1998.
- 36 CHANG, Y. A. et al. **Phase diagrams and thermodynamic properties of ternary Copper-metal systems**. New York: International Copper Research Association, 1979. p.188-200.
- 37 OBRADO, E. et al. Order-disorder transitions of Cu-Al-Mn shape-memory alloys. **Physical Review B**, v. 58, n. 21, p. 14245-14255, 1998.
- 38 SUTOU, Y. et al. Effects of ageing on bainitic and thermally induced martensitic transformations in ductile Cu–Al–Mn-based shape memory alloys. **Acta Materialia**, v. 57, n. 19, p. 5748-5758, 2009.
- 39 MALLIK, U. S.; SAMPATH, V. Influence of aluminum and manganese concentration on the shape memory characteristics of Cu-Al-Mn shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 459, n. 1/2, p. 142-147, 2008.
- 40 SUTOU, Y.; KAINUMA, R.; ISHIDA, K. Effect of alloying elements on the shape memory properties of ductile Cu-Al-Mn alloys. **Materials Science and Engineering A: Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 273, p. 375-379, 1999.
- 41 MARCOS, J. et al. Kinetics of the phase separation in Cu-Al-Mn alloys and the influence on martensitic transformations. **Philosophical Magazine**, v. 84, n. 1, p. 45-68, 2004.
- 42 JOHNSON, W. A.; MEHL, R. F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, v. 135, p. 416-442, 1939.

- 43 AUSTIN, J. B.; RICKETT, R. L. Kinetics of the decomposition of austenite at constant temperature. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, v. 135, p. 396-415, 1939.
- 44 BECK, P. A.; HOLZWORTH, M. L.; HU, H. Instantaneous rates of grain growth. **Physical Review**, v. 73, n. 5, p. 526-527, 1948.
- 45 HU, H.; RATH, B. B. Time exponent in isothermal grain growth. **Metallurgical Transactions**, v. 1, n. 11, p. 3181-3184, 1970.
- 46 COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. **Nature**, v. 201, n. 491, p. 68-69, 1964.
- 47 SATAVA, V.; SKAVARA, F. Mechanism and kinetics of decomposition of solids by a thermogravimetric method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, n. 11, p. 591-595, 1969.
- 48 HILLERT, M. The kinetics of the first stage of tempering. **Acta Metallurgica**, v. 7, n. 10, p. 653-658, 1959.
- 49 LEMENT, B. S.; COHEN, M. A dislocation-attraction model for the 1st stage of tempering. **Acta Metallurgica**, v. 4, n. 5, p. 469-476, 1956.
- 50 SERVI, I. S.; TURNBULL, D. Thermodynamics and kinetics of precipitation in copper-cobalt system. **Acta Metallurgica**, v. 14, n. 2, p. 161-169, 1966.
- 51 MITTEMEIJER, E. J.; VANGENT, A.; VANDERSCHAAF, P. J. Analysis of transformation kinetics by nonisothermal dilatometry. **Metallurgical Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 17, n. 8, p. 1441-1445, 1986.
- 52 KITTL, J. E.; SEREBRIN, H.; GOMEZ, M. P. Kinetics of zeta- beta' transformation in Ag-Cd system. **Acta Metallurgica**, v. 15, n. 11, p. 1703-1714, 1967.
- 53 TWEEDALE, J. G. **The mechanical properties of metals**. London: American Elsevier, 1964. p. 328.
- 54 KEHL, G. L. **The principles of metallographic laboratory practice**. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1949. p. 453.
- 55 BUNSHAH, R. F. **Techniques of metals research**: measurement of mechanical properties. New York: John Wiley, 1971. 404 p.
- 56 GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaio dos materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2000. p. 65-89.
- 57 BURKE, J. **The kinetics of phase transformations in metals**. Oxford: Pergamon Press, 1965. 226 p.

- 58 VANDER VOORT, G. F. Metallography and microstructures. In: ALIYA, D.; LAMPMAN, S. (Ed.). **Physical metallurgical concepts in interpretation of microstructures**. Materials Park: ASMI, 2004. v. 9, p. 779.
- 59 NEHMI, V. A. **Química inorgânica não metais**. 4. ed. São Paulo: Nobel, 1962. 200 p.
- 60 BACCAN, N. et al. **Química analítica quantitativa elementar**. São Paulo: Edgard Blücher: 1979. 259 p.
- 61 MAGDALENA, A. G. **Efeito do efeito das adições de Ag na cinética da transformação martensítica reversa na liga Cu-11%Al**. 2010. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.
- 62 MAGDALENA, A. G. et al. Beta phase transformations in the Cu-11mass%Al alloy with Ag additions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, n. 2, p. 339-342, 2011.
- 63 KAINUMA, R.; TAKAHASHI, S.; ISHIDA, K. Thermoelastic martensite and shape memory effect in ductile Cu-Al-Mn alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 27, n. 8, p. 2187-2195, 1996.
- 64 KOZUBSKI, R.; SOLTYS, J. Decomposition of beta-phase in the Heusler alloy Cu-2.00 Mn-1.00 Al-1.00. **Journal of Materials Science**, v. 17, n. 5, p. 1441-1446, 1982.
- 65 MAGDALENA, A. G. et al. Effect of Ag concentration on the thermal behavior of the Cu-10 mass% Al and Cu-11 mass% Al alloys. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 1, p. 47-51, 2009.
- 66 CARVALHO, T. M. et al. Influence of Ag additions on the activation energy for the reverse eutectoid reaction in Cu-Al alloys. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, n. 2, p. 333-338, 2011.
- 67 CARVALHO, T. M. et. al. Ag-rich phase precipitation in the Cu-9 mass% Al alloy with Ag additions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 1, p. 53-56, 2009.
- 68 SILVA, R. A. G. et al. Precipitation reaction in alpha-Cu-Al-Ag alloys. **Materia-Rio De Janeiro**, v. 16, n. 3, p. 747-753, 2011.
- 69 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G.; MAGDALENA, A. G. Thermal behavior of alpha-(Cu-Al-Ag) alloys. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 759-762, 2007.
- 70 OBRADO, E. et al. Quenching effects in Cu-Al-Mn shape memory alloy. **Materials Science and Engineering A: Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 273, p. 586-589, 1999.
- 71 WANG, Q. Z. et al. Effect of ageing on the reverse martensitic phase transformation behaviors of a CuAlMn shape memory alloy. **Materials Letters**, v. 61, n. 30, p. 5185-5187, 2007.

72 WANG, Q. Z. et. al. Effects of quenched-in vacancies on the reverse martensitic phase transformation temperature of the Cu-11.9Al-2.5Mn(wt%) shape memory alloy studied by internal friction. **Acta Physica Sinica**, v. 57, n. 11, p. 7083-7087, 2008.

73 STARINK, M. J. Kinetic equations for diffusion-controlled precipitation reactions. **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 15, p. 4061-4070, 1997.

74 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G. Ageing behavior in the Cu-10wt.%Al and Cu-10wt.%Al-4wt.%Ag alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 473, n. 1/2, p. 139-144, 2009.

75 STARINK, M. J. Analysis of aluminium based alloys by calorimetry: quantitative analysis of reactions and reaction kinetics. **International Materials Reviews**, v. 49, n. 3/4, p. 191-226, 2004.

76 BARAM, J.; ERUKHIMOVITCH, V. Application of thermal analysis methods to nucleation and growth transformation kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 291, n. 1/2, p. 81-84, 1997.