

UNESP - Universidade Estadual Paulista
Instituto de Química
Campus de Araraquara

Estudo da cinética não-isotérmica da reação
eutetóide em ligas de Cu-Al com adições de Ag.

THAISA MARY CARVALHO

Tese de Doutorado

Prof. Dr. Antonio Tallarico Vicente Adorno
Orientador

Araraquara
2012

THAISA MARY CARVALHO

Estudo da cinética não-isotérmica da reação eutetóide
em ligas de Cu-Al com adições de Ag.

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
2012

FICHA CATALOGRÁFICA

C331e	Carvalho, Thaisa Mary Estudo da cinética não-isotérmica da reação eutetóide em ligas de Cu-Al com adições de Ag / Thaisa Mary Carvalho. – Araraquara : [s.n], 2012 113 f. : il. Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Antonio Tallarico Vicente Adorno 1. Físico-química. 2. Análise térmica. 3. Ligas. 4. Cinética. I. Título.
-------	--

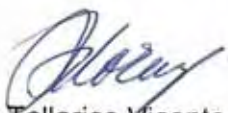
Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

THAISA MARY CARVALHO

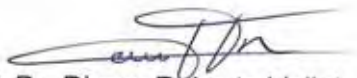
Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 28 de fevereiro de 2012.

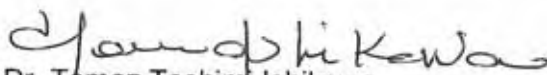
BANCA EXAMINADORA



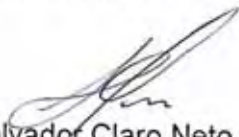
Prof. Dr. Antonio Tallarico Vicente Adorno (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet
Instituto de Biociências e Ciências Exatas – UNESP, Rio Claro



Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – UFSCar, São Carlos



Dr. Salvador Claro Neto
Instituto de Química – USP, São Carlos



Prof. Dr. Dilermando Nagle Travessa
Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP, São José dos Campos

Thaís Mary Carvalho

Dados Pessoais

Nacionalidade Brasileira
Naturalidade Itapuí/SP
Estado Civil Solteira
Filiação Antônio Ribeiro de Carvalho Sobrinho e Rose Mary Pichelli Carvalho
Nascimento 02/06/1983

Endereço residencial Rua Alberto Toloi 185 - Residencial Marina - Bloco 3, apt 42
Quitandinha - Araraquara
14800-105, SP - Brasil

Formação Acadêmica/Titulação

Mestrado em Química, concluído em 2008 no Instituto de Química de Araraquara – UNESP.
Título: Estudo da influência de adições de prata na cinética de precipitação e do comportamento eletroquímico das ligas Cu-6%Al., Ano de obtenção: 2008
Orientador: Antonio Tallarico Vicente Adorno
Bolsista da: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

Bacharel em Química Tecnológica, concluído em 2006 no Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

Projetos Científicos

- a) Nome: “Procedimentos estatísticos aplicados ao estudo microestrutural e de resistência à corrosão das ligas Ti-8,5Mo e Ti-10Mo”; Período 05/2004 a 04/2005; Agência Financiadora: FAPESP (Iniciação Científica); Situação: concluída.
- b) Nome: “Estudo da influência de adições de prata na cinética de precipitação e no comportamento eletroquímico da liga Cu-6%Al”; Período: 03/2006 a 02/2008; Agência Financiadora: CAPES (Mestrado); Situação: concluída.
- c) Nome: “Estudo da cinética não-isotérmica da reação eutetóide em ligas de Cu-Al com adições de Ag”; Período: 03/2008 a 02/2012; Agência Financiadora: CAPES (Doutorado); Situação: concluída
- d) Nome: “Estudo da influência das concentrações de Al e Ag nas propriedades de ligas do sistema Cu-Al-Mn-Ag”; Período: 04/2012 a 03/2014; Agência Financiadora: FAPESP (Pós doutorado); Situação: aguardando defesa de tese.

Artigos completos publicados/aceitos e submetidos para a publicação

1. SILVA, R. A. G., ADORNO, A. T., CARVALHO, T. M., MAGDALENA, A. G.
Precipitation reaction in alpha-Cu-Al-Ag alloy. **Revista Matéria**. (Submetido) 2011.

2. SILVA, R. A. G., MACHADO, E. S., ADORNO, A. T., MAGDALENA, A. G., CARVALHO, T. M. Completeness of beta phase decomposition reaction in Cu-Al-Ag alloys. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2011. (DOI: 10.1007/s10973-011-1815-z)
3. ADORNO, A. T., CARVALHO, T. M., SILVA, R. A. G., MAGDALENA, A. G., SANTOS, C. M. A. Activation energy for the reverse eutectoid reaction in hypo-eutectoid Cu-Al alloys. **Termochimica Acta**, v. 531, p. 35-41, 2012.
4. 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, p. 339 - 342, 2011.
5. 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 alloys. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, p. 333 - 338, 2011.
6. 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-22.55at.%Al alloy with small Ag additions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 103, p. 459 - 463, 2011.
7. CARVALHO, T. M., SILVA, R. A. G., ADORNO, A. T., MAGDALENA, A. G. Ag-rich phase precipitation in the Cu-9 mass% Al alloy with Ag additions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, p. 53 - 56, 2009.
8. ADORNO, A. T., SILVA, R. A. G., CARVALHO, T. M. ($\alpha+\gamma_1$) complex phase formation in the Cu-10mass%Al-6mass%Ag alloy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, p. 127 - 130, 2009.
9. MAGDALENA, A. G., ADORNO, A. T., SILVA, R. A. G., CARVALHO, T. M. 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, p. 47 - 51, 2009.
10. CARVALHO, T. M., ADORNO, A. T., SILVA, R. A. G. Ag-rich phase formation in the Cu-6wt% Al alloy with Ag additions. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, p. 2025 - 2031, 2008.
11. SILVA, R. A. G., MAGDALENA, A. G., CARVALHO, T. M. Reação de precipitação de Ag na liga Cu-8%Al-6%Ag. **Revista Eclética Química** (Araraquara). , v. 33, p. 63 - 70, 2008.
12. CARVALHO, T. M., CAPELA, M. V., ACCIARI, H. A., CAPELA, J. M. V., MELIN, M. C. S. Repeatability of corrosion parameters for titanium–molybdenum alloys in 0,9% NaCl solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 465, p. 479 - 483, 2008.

Dedico...

*...principalmente aos meus pais, Sr. Antônio e Sra. Rose,
e a minha irmã Isabelle, pelo apoio,
encorajamento, amor e pelos ensinamentos
que formaram os alicerces da minha história.*

Agradeço...

- ✓ a Deus que sempre está ao meu lado em todos os momentos.
- ✓ aos meus pais, *Sr. Antônio e Sra. Rose*, pela oportunidade e incentivo ao estudo.
- ✓ a minha irmã *Isabelle*, pela paciência e conselhos.
- ✓ ao *Prof. Dr. Antonio Tallarico Vicente Adorno* pela orientação, amizade e convivência durante o tempo de trabalho.
- ✓ ao grupo de Materiais Metálicos pelo auxílio, amizade e convivência.
- ✓ aos funcionários do Departamento de Físico-Química pela convivência.
- ✓ aos funcionários do Instituto de Química-UNESP/Campus de Araraquara pelo companheirismo.
- ✓ em especial a todos os professores que contribuíram para a minha formação.
- ✓ aos meus amigos que me ouviram sempre com paciência e me ajudaram a ver os caminhos corretos a seguir.
- ✓ à Capes pela bolsa concedida.

Sumário

Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1
1.1. Transformações eutetóides.....	1
1.2. Sistema Cu-Al.....	3
1.3. Sistema Cu-Al-Ag.....	5
1.4. Difusão.....	6
1.4.1. Difusão de longo e de curto alcance.....	8
1.5. Análise Térmica.....	9
1.5.1. Calorimétrica Exploratória Diferencial (DSC)	10
1.5.1.1. Histórico.....	10
1.5.1.2. A técnica de Calorimétrica Exploratória Diferencial.....	11
a) DSC de compensação de energia.....	12
b) DSC de fluxo de calor.....	12
1.6. Estudos cinéticos não-isotérmicos.....	14
2. OBJETIVOS.....	20
2.2. Objetivo principal.....	20
2.3. Outros objetivos.....	20
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
4.1. Estudo do comportamento térmico das ligas submetidas a um recozimento prolongado.....	24
4.2. Estudo do comportamento térmico das ligas submetidas a têmpera.....	42

4.3.	Estudo cinético não-isotérmico em amostras submetidas a um recozimento prolongado.....	60
4.4.	Estudo cinético não-isotérmico em amostras submetidas a têmpera.....	79
4.5.	Estudo cinético não-isotérmico utilizando o método isoconversional (“model-free”).....	97
5.	CONCLUSÕES.....	106
	REFERÊNCIAS.....	108

Resumo

Neste trabalho foi analisado o efeito de adições de 4, 6, 8 e 10% de Ag (m/m) na cinética não-isotérmica da reação eutetóide em ligas de Cu-Al contendo 9, 10 e 11%Al (m/m), utilizando-se calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). Foram considerados dois caminhos reacionais distintos, um partindo das ligas inicialmente submetidas a recozimento e outro das ligas inicialmente submetidas a têmpera.

Os resultados indicaram que os valores da energia de ativação (E_a) obtidos para a reação eutetóide reversa pelos métodos de Kissinger e de Ozawa foram bastante semelhantes. Para as ligas submetidas a têmpera, os valores de E_a obtidos foram maiores do que para as ligas inicialmente recozidas. Esse aumento no valor da energia de ativação deve estar relacionado com o caminho de reação de formação da fase β a partir da fase complexa ($\alpha+\gamma_1$). Para as amostras submetidas a recozimento prolongado o caminho reacional segue uma sequência de transformações mais simples $(\alpha+\alpha_2) \rightarrow (\alpha+\gamma_1) \rightarrow \beta$ e para as amostras submetidas a têmpera o caminho reacional é mais complexo, β' (ou β'_1) $\rightarrow \beta_1 \rightarrow (\alpha+\gamma_1) \rightarrow \beta$. As adições de Ag, em ligas do sistema Cu-Al, interferem nos valores da energia de ativação da reação eutetóide reversa. As alterações dos valores de energia de ativação podem também ser atribuídas às mudanças do comportamento do soluto da reação e da solubilidade da prata devido ao aumento do teor de alumínio na composição das ligas.

A análise da variação da energia de ativação E_y com a fração transformada (y) na reação $(\alpha+\gamma_1) \rightarrow \beta$, foi feita aplicando-se o método isoconversional (“model-free”). Os resultados mostraram que os valores da energia de ativação para a reação mudam com a concentração de Al e dependem dos caminhos de reação. A variação da E_y com a fração transformada sugere um processo complexo, envolvendo reações consecutivas que devem estar relacionadas com a dissolução da fase perlítica antes da formação da fase β .

Palavras-chave: cinética não-isotérmica; reação eutetóide; ligas de Cu-Al; adições de Ag.

Abstract

In this work, the effect of additions of 4, 6, 8 and 10wt.% Ag on the nonisothermal kinetics of the eutectoid reaction in alloys of the Cu-Al system containing 9, 10 and 11wt.%Al, was studied using differential scanning calorimetry (DSC), optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD) and considering two different reaction paths, one starting from annealed and other from quenched alloys.

The results indicated that the activation energy values obtained for the reverse eutectoid reaction using the Kissinger and Ozawa methods were very similar. The values obtained for the quenched alloys were higher than those obtained for the annealed alloys. This increase in the activation energy values must be related to the reaction path for the β phase formation from the $(\alpha+\gamma_1)$ complex phase. The reaction paths for the β phase formation could be as follows: $(\alpha+\alpha_2)\rightarrow(\alpha+\gamma_1)\rightarrow\beta$ for annealed alloys and β' (or β'_1) $\rightarrow\beta_1\rightarrow(\alpha+\gamma_1)\rightarrow\beta$ for quenched alloys. The results indicated that Ag additions to Cu-Al alloys interfere on the reverse eutectoid reaction. The changes in the activation energy were attributed to changes in the reaction solute and in Ag solubility due to the increase in Al concentration.

The isoconversional method was used to obtain a variation of the activation energy E_y with y , the conversion factor, for the $(\alpha+\gamma_1)\rightarrow\beta$ reverse eutectoid reaction. The results showed that the activation energy for the reaction changes with Al concentration and strongly depends on the reaction path. The conversion dependence of the activation energy indicates a complex process comprising consecutive reactions which may be related to the dissolution of the pearlitic phase prior to the β phase formation.

Keywords: non-isothermal kinetics; eutectoid reaction; Cu-Al alloys; Ag additions.

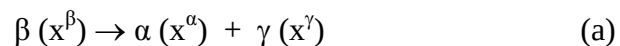
1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Transformações eutetóides

A decomposição de uma fase sólida em duas novas fases 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 como perlita e o termo perlita é usado também para os produtos de outras transformações eutetóides nas quais duas fases se apresentam na forma de lamelas finas alternadas.

Considerando a reação (a):



durante o resfriamento contínuo a partir da fase β , as ligas contendo $x < x^\beta$ irão em geral precipitar cristais primários da fase α , seguidos pela decomposição eutetóide na qual os cristais de α e γ precipitarão juntos. As ligas contendo $x < x^\beta$ são chamadas hipoeutetóides e aquelas contendo $x > x^\beta$ são chamadas de hipereutetóides. A fase primária ou pro-eutetóide, em ligas hipoeutetóides é a fase α e nas hipereutetóides é a fase γ . 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 e colaboradores, que mostraram a importância dos estudos isotérmicos da transformação.

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. É comum incluir esta informação no diagrama T-T-T.

Diversos autores 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.

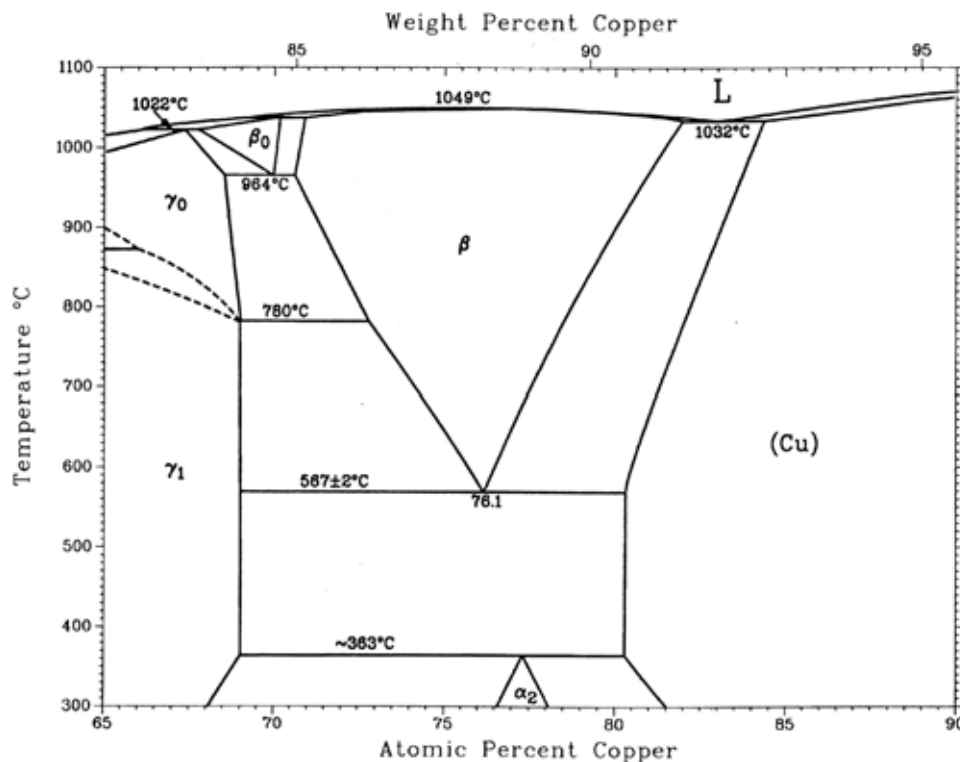
As reações martensíticas ocorrem a partir de reações massivas com razões de resfriamento elevadas em outras decomposições de fases eutetóides e, isso indica, que fases de alta temperatura que decompõem de forma eutetóide no equilíbrio raramente podem ser submetidas a têmpera para reter sua estrutura a temperaturas mais baixas [1].

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-C[2].

1.2. Sistema Cu-Al

A figura 1 mostra um trecho do diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al[3]. Na região rica em cobre do sistema Cu-Al a fase β de alta temperatura e estrutura ccc passa por uma transformação eutetóide no resfriamento lento, produzindo as fases ($\alpha + \gamma_1$) a 565 °C e 11,8%Al m/m ou 24 at.%Al. A fase α tem estrutura cfc enquanto a fase γ_1 tem uma estrutura ccc 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 DO₃ semelhante ao Fe₃Al 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 Cu₃Al, 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 diminui progressivamente e o espaçamento interlamelar aumenta ao invés de decrescer com a diminuição da temperatura da reação. 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.

Figura 1 – Trecho do diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al.

Fonte: Murray; J. L. (1985, p. 211-233)

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 [2].

No resfriamento lento a partir de altas temperaturas, como já foi dito, a fase β passa por uma transformação eutetóide $\beta \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$. A fase α , solução sólida de alumínio e cobre, em temperaturas abaixo de 340°C forma a fase ordenada α_2 [4]. A sequência das transformações é então $(\alpha_2 + \gamma_1) \rightarrow (\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$. As ligas nas quais a fase β ccc, de altas temperaturas, é transformada em martensita durante a têmpera, têm sido objeto de várias pesquisas[5-17]. 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”[18]. 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 ~ 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' cfc[19,20]. Essas transformações durante o reaquecimento rápido seguem a seqüência $\beta_1' \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta$; 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 seqüência de transformações é então $\beta_1' \rightarrow \beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$, sendo que uma parte remanescente da fase β_1 será desordenada antes que ocorra a reação eutetóide[21]. 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 [14, 22-25].

A fase martensítica de ligas à base de cobre freqüentemente 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[26-30].

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”[28].

1.3. 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[31-33]. 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 atômica 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-prata[31].

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 desta ligas podem apresentar o efeito memória de forma[34].

1.4 Difusão

A difusão pode ser considerada um movimento de átomos ou moléculas no interior de um sistema material, induzido pelo movimento de vibração dos mesmos, podendo provocar um transporte efetivo de massa. Não são considerados movimentos por difusão aqueles dos átomos ou moléculas que compõem gases e líquidos, provocados por movimentos dos fluidos.

Em materiais no estado sólido, as forças de interação entre os átomos são de magnitude suficiente para conferir uma estrutura “rígida” no arranjo espacial dos mesmos. Em particular, no caso dos materiais metálicos, os arranjos dos átomos no espaço seguem formas geométricas bem definidas denominadas células unitárias. São comuns, por exemplo, o arranjo cúbico de corpo centrado, no qual os átomos se

posicionam nos vértices e no centro de um cubo, e o arranjo cúbico de faces centradas, no qual os átomos se posicionam nos vértices e no centro de cada uma das faces de um cubo. A repetição tridimensional desses arranjos básicos produz uma ordenação de longo alcance no arranjo espacial dos átomos formando uma rede, e a estrutura resultante é denominada estrutura cristalina. A estrutura rígida citada anteriormente é, no entanto, relativa, já que os átomos apresentam um movimento de vibração que é quanto maior for a temperatura em que o material se encontre. Assim, por exemplo, no caso da estrutura cúbica de corpo centrado, considerando-se como posições de equilíbrio dos átomos os vértices e o centro do cubo, na rede cristalina como um todo os átomos apresentam movimentos de vibração em torno dessas posições de equilíbrio. São esses movimentos de vibração dos átomos, ativados termicamente, que permitem a difusão atômica. É evidente que o movimento de átomos por difusão no interior dessa rede cristalina “rígida” é muito mais complexo e difícil que no caso dos gases e dos líquidos. Portanto, a difusão no estado sólido é bem mais lenta do que nos estados líquido e gasoso[35].

As transformações de fase em ligas metálicas podem ser classificadas em dois tipos principais: mudanças polimórficas e reações de precipitação. Em todas as mudanças polimórficas e na maioria das reações de precipitação ocorre a migração de uma interface entre duas fases cristalinas e essa migração pode ocorrer de duas formas distintas: ou os átomos se movimentam por saltos ao acaso termicamente ativados através da interface, correspondendo a um mecanismo difusivo ou 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. 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.

Um dos tipos principais de transformação difusiva é a decomposição eutetóide, da qual o exemplo mais importante é a reação “perlítica” e, na maioria dos eutetóides metal-metal, como Cu-Al, o percurso principal da difusão é aquele ao longo do contorno em movimento[36].

1.4.1. Difusão de longo e de curto alcance

Em mudanças polimórficas, tais como transformações estruturais no estado sólido, solidificação em materiais puros (um único componente), a migração de contornos de grão na recristalização e crescimento dos grãos, o único processo atômico é a transferência de átomos através da interface. Este é um processo interfacial.

Para reações de nucleação e crescimento, nas quais as fases matriz e produto têm composições diferentes, há dois processos sucessivos. Primeiro, o transporte de longo alcance por muitos espaçamentos atômicos chamado de processo difusional e, depois, o transporte atômico através da interface, que é um processo difusivo termicamente ativado e de curto-alcance conhecido como processo interfacial.

A difusão de longo alcance envolve apenas uma fração do número total de átomos disponíveis para a nova fase, somente aqueles necessários para mudar a composição da fase matriz em relação à nova fase. Esta fração de átomos pode ser de aproximadamente 100%, por exemplo, na precipitação de uma fase rica em B a partir de uma solução sólida supersaturada rica em A. Em outros casos, como na precipitação da ferrita (ccc) a partir da austenita (cfc) em aços com baixa concentração de carbono, onde há apenas uma pequena mudança de composição, a fração de átomos que participa do processo difusional é muito menor que no processo de precipitação citado anteriormente. Em contraste com o processo de precipitação, todos os átomos que farão parte do precipitado devem participar da reação interfacial.

Uma vez que as duas reações, difusão de longo alcance e a etapa interfacial de curto alcance, são reações sucessivas, o mais lento dos dois processos controlará a velocidade da reação. Isto é o contrário da situação onde há possibilidade de ocorrência de duas reações alternativas, por exemplo, a formação da fase estável com energia livre mais baixa ou uma fase metaestável com uma energia livre mais elevada que a anterior. Quando há possibilidade de ocorrência de duas ou mais reações alternativas, a reação mais rápida determinará a velocidade da reação e a microestrutura resultante. Esta situação acontece, por exemplo, em reações de endurecimento por precipitação em temperaturas baixas e força motriz elevada, onde os precipitados metaestáveis com barreiras baixas para a nucleação formam-se em preferência aos precipitados estáveis, quando estes são mais difíceis para nuclearem. A reação metastável inicial consome muito da força motriz para a formação da fase estável, portanto o produto metaestável

pode permanecer por um tempo considerável na amostra. Isto também ocorre durante a formação da fase martensítica a partir da fase de alta temperatura em ligas de Cu-Al[37].

1.5. Análise Térmica

Ao se estudar o desenvolvimento dos métodos termoanalíticos, chama a atenção o fato desta evolução ter sido lenta, embora os fundamentos teóricos já se encontrassem solidamente estabelecidos desde os fins do século XIX, só se acelerando a partir da segunda metade do século XX.

Nos dias atuais a instrumentação termoanalítica atingiu elevadíssimo grau de sofisticação, popularizou-se em função de uma aplicação prática crescente e vem sendo encarada como importante ferramenta de trabalho em todos os setores que se dedicam à pesquisa, ao desenvolvimento de novos produtos e ao controle de qualidade da produção.

Por definição, a análise térmica (TA) consiste em um grupo de técnicas através das quais uma propriedade física de uma substância e ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura[38]. Esta definição implica que uma técnica, para que possa ser considerada como termoanalítica, deve satisfazer alguns critérios. Assim, uma propriedade física tem que ser medida. A medida deve ser expressa, direta ou indiretamente, como função da temperatura. A medida tem que ser feita com controle de temperatura.

Dentre as técnicas mais difundidas e utilizadas estão: Termogravimetria, Termogravimetria Derivada (TG/DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Detecção de gás desprendido (EGA), Análise Termomecânica (TMA), etc. Estas técnicas permitem obter informações com respeito a: variação de massa, estabilidade térmica; água livre e; água ligada; pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, diagramas de fase, cinética da reação, estudos de catalisadores, transições vítreas, etc.

Os exemplos dos tipos de técnicas de análise térmica utilizadas e suas aplicações são fontes de numerosas áreas de pesquisa[39-43]. As técnicas mais amplamente difundidas e utilizadas são TG e DTA.

1.5.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

1.5.1.1. Histórico

Os dispositivos precisos de medição de temperatura, como termopares, termômetros de resistência, e pirômetro óptico, estavam todos completamente estabelecidos na Europa ao final do século XIX. Como resultado, foi inevitável que eles fossem logo aplicados em sistemas químicos a elevadas temperaturas. Então Le Chatelier, um estudioso tanto de mineralogia quanto de pirometria, introduziu em 1887 o uso de curvas apresentando mudanças nas taxas de aquecimento como uma função do tempo, dT/dt versus t , para identificar argilas.

O método diferencial de temperatura, no qual a temperatura da amostra é comparada a uma amostra inerte de referência, foi concebido por um metalurgista inglês, Roberts-Austen em 1889. Esta técnica eliminava os efeitos da taxa de aquecimento e outros distúrbios externos que poderiam mudar a temperatura da amostra.

Um segundo termopar foi colocado na substância inerte estando suficientemente afastado da amostra de modo a não sofrer sua influência. A diferença de temperatura, ΔT ou $T_{final} - T_{inicial}$, era observada diretamente no galvanômetro enquanto um segundo galvanômetro mostrava a temperatura da amostra. Saladin em 1904 aperfeiçoou este método através do desenvolvimento de um gravador fotográfico de ΔT versus T_i . Um gravador fotográfico versátil baseado em um cilindro em rotação foi desenvolvido por Kurnakov em 1904. Este instrumento foi extensivamente utilizado por trabalhadores russos por muitos anos colaborando para a formação de seu grupo ativo em DTA.

Argilas e minerais de silicato formavam o assunto principal dos estudos iniciais baseados na DTA, estendendo-se pelos próximos 40 anos. Por causa das aplicações predominantemente geológicas a DTA foi desenvolvida primeiramente por ceramistas, mineralogistas, cientistas do solo e outros geologistas.

A era moderna da instrumentação para a DTA começou com a introdução por Stone em 1951, de um instrumento de controle dinâmico de atmosferas. Este sistema permitiu o fluxo de um gás ou vapor através do suporte da amostra durante o processo de aquecimento ou resfriamento. As pressões parciais dos componentes ativos na fase

gasosa podiam ser controladas durante o ensaio de DTA. O efeito da atmosfera em relação a uma reação podia agora ser efetivamente estudado.

Vários instrumentos novos e modificações foram desenvolvidos durante a década de 60. A maior inovação foi o desenvolvimento da calorimetria diferencial de varredura (DSC) pela Perkin-Elmer Co. em 1964. Outros sistemas notáveis foram desenvolvidos por Mettler-Toledo, DuPont, TA Instruments e outras companhias.

Em tempos mais recentes a rápida evolução dos materiais foi impulsionada pelo desenvolvimento da técnica e instrumentos. Medidas precisas, rápidas, e simples de fenômenos como temperatura de fusão, transição vítrea e cristalização, bem como a habilidade de acompanhar processos de cura, degradação e oxidação de polímeros e materiais associados têm levado a uma ampla aceitação das análises térmicas.

1.5.1.2 A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

O DSC foi desenvolvido com o intuito de evitar as dificuldades encontradas no DTA ou compensá-las, criando um equipamento capaz de quantificar a energia envolvida nas reações.

Existem dois tipos de equipamentos que realizam a calorimetria exploratória diferencial, o primeiro é denominado de DSC com compensação de energia e o segundo de DSC com fluxo de calor.

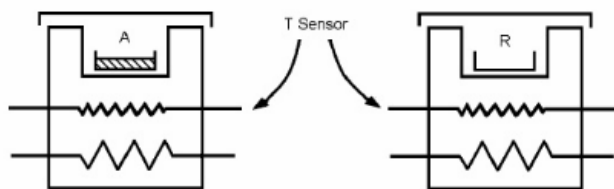
Através dessas técnicas, pode-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas de amostra, tais com transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, etc. capazes de causar variações de calor. Em geral transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos.

a) DSC de compensação de energia

O equipamento inicialmente desenvolvido e que dá nome à técnica é chamado de DSC por “compensação de energia”, desenvolvido pela Perkin-Elmer Co. (1964).

No DSC por compensação de energia a amostra e a referência são colocadas em compartimentos diferentes com fontes de aquecimento individuais, onde a temperatura e a energia são monitoradas e geradas por filamentos de platina idênticos, atuando assim como termômetros resistivos e aquecedores, como mostrado na figura 2.

Figura 2 - Diagrama esquemático dos compartimentos do DSC por compensação de energia.



Fonte: Ionashiro; M. (2005)

Esta técnica mantém constante o calor fornecido. Porém, ao invés de medir a diferença de temperatura entre a amostra e a referência durante a reação, um sistema de controle aumenta imediatamente a energia fornecida para a amostra quando o processo é endotérmico, e aumenta a energia fornecida para a referência quando o processo é exotérmico, conservando assim a amostra e a referência com a mesma temperatura.

Um gráfico da energia fornecida pelos aquecedores é formado, possibilitando quantificar as transformações uma vez que a compensação de calor é proporcional à energia envolvida na reação.

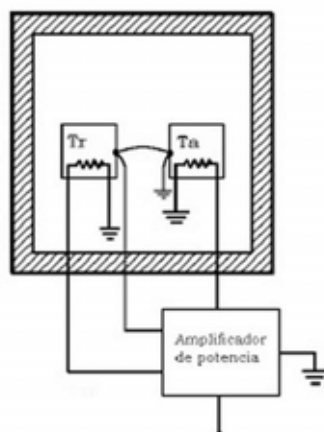
b) DSC de fluxo de calor

O segundo tipo de instrumento é chamado de DSC por “fluxo de calor”. Este instrumento possui uma similaridade ainda maior com o DTA, uma vez que apenas um forno é utilizado. No forno os cadinhos são dispostos sobre uma base de um metal altamente condutor, geralmente platina (figura 3). A amostra e a referência são então aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia. Cada vez que a amostra reage um fluxo de energia se estabelece entre os cadinhos através da base de platina. Os

dados na forma de potencial elétrico [μV] correspondente ao aumento da temperatura de ambos os cadinhos no interior do forno devem aumentar linearmente e simetricamente.

O fluxo é então mensurado através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadinho, obtendo assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência.

Figura 3 - DSC por fluxo de calor.



Fonte: Ionashiro; M. (2005)

Os dois tipos de DSC são capazes de fornecer dados satisfatórios em processos envolvendo entalpia, com uma precisão da ordem de 1-2%. Os equipamentos de compensação de calor são, geralmente, limitados a temperaturas até $725\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto os de fluxo de calor podem operar até $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O registro posteriormente corrigido da curva DSC, em ambas as técnicas, é expresso em termos de temperatura ou tempo na abscissa, e mW/mg (miliwatts por miligramas) na ordenada. Os equipamentos utilizados na DSC são basicamente compostos de forno, termopares, cadinhos e de um sistema de fluxo de gás. Os cadinhos utilizados em DSC são produzidos desde materiais altamente condutores de calor, como platina, até alumina, como apresentado na figura 4-a. Estes cadinhos são vulgarmente conhecidos como “panelinha” devido ao seu formato. No DSC por compensação de energia cada cadinho é colocado em um forno, no DSC por fluxo de energia os cadinhos são colocados em cada lado da base de platina, permitindo assim o fluxo de calor entre a amostra e a referência[44-47].

Figura 4 – Representação esquemática (a) cadinhos utilizado no DSC, da esquerda para a direita: grafite, ZrO_2 , Al_2O_3 , Pt + Al_2O_3 , Pt e Au, (b) haste do DSC de fluxo de calor.



(a)



(b)

Fonte: Wehdhausen P. A. P. (2011)

1.6. Estudos cinéticos não-isotérmicos

Atualmente, as investigações cinéticas são uma das aplicações mais importantes da análise térmica. Os processos de estado sólido são estudados por técnicas como DSC e DTA. Os mecanismos desses processos são muitas vezes desconhecidos ou muito complicados para serem caracterizados por um simples modelo cinético. Para descrever a cinética, métodos isoconversionais são usados frequentemente[48].

Nos métodos isoconversionais, as variáveis desconhecidas são A e E_a e a função $f(y)$ ou $g(y)$, que devem ser determinadas a partir de dados experimentais. Desta maneira, a cinética da reação fica especificada por três partes de informação, denominadas de triplete cinético: o modelo da reação [$f(y)$ ou $g(y)$] e os dois parâmetros de Arrhenius (A e E_a). Quando o estudo é aplicado aos sólidos, os dados obtidos são de interesse prático para um grande número de processos tecnologicamente importantes, uma vez que certas variáveis tais como a energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A) e a ordem de reação, podem ser determinados a partir de cálculos adequados por meio de procedimentos experimentais.

Os métodos cinéticos não-isotérmicos foram classificados como sendo diferenciais, integrais e aproximados. O método proposto por Ozawa para este tipo de estudo é baseado em cálculos integrais a partir da equação de Arrhenius (equação 1)[49]. Trata-se de uma posposta de um método integral similar, porém mais simples ao método proposto por Doyle[50] e é utilizado na obtenção de parâmetros cinéticos de uma reação através de técnicas de análise térmica, como, por exemplo, a energia de ativação. Na equação de Arrhenius,

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

$k(T)$ representa a constante de velocidade dependente da temperatura, A o fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação (Jmol^{-1}), R a constante geral dos gases ($8,31 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) e T a temperatura absoluta em kelvin.

Para reações no estado sólido, a fração transformada (y) pode ser definida em termos de qualquer componente da reação (c), como na equação (2), em que os índices subscritos representam os valores medidos em um determinado tempo t , no tempo inicial ($t = 0$) e no tempo final ($t = \infty$).

$$y = \frac{(c_t - c_0)}{(c_\infty - c_0)} \quad (2)$$

Os métodos cinéticos admitem que a velocidade isotérmica de conversão dy/dt é uma função linear da constante de velocidade $k(T)$ e da função de conversão $f(y)$, que é independente da temperatura, segundo a relação da equação (3)[51]:

$$\frac{dy}{dt} = k(T) f(y) \quad (3)$$

onde y é a fração transformada e $f(y)$ é a uma função que descreve o modelo cinético.

A constante de velocidade é definida pela equação (1) e das equações (1) e (3) pode-se obter a relação:

$$\frac{dy}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(y) \quad (4)$$

A fração transformada (y) (ou grau de conversão) pode ser obtida a partir de curvas DSC através da equação (5)[52],

$$y = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H} \leftrightarrow \frac{dy}{dt} = \frac{1}{\Delta H} \frac{dH}{dt} \quad (5)$$

onde $\Delta H(t)$ e ΔH são, respectivamente, as integrais parciais e totais do sinal medido. Para medidas não-isotérmicas a uma razão de aquecimento $\phi = dT/dt$ a equação (4) pode ser escrita como:

$$\phi \frac{dy}{dT} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(y) \quad (6)$$

Utilizando a equação (6) e substituindo a expressão $f(y) = (1-y)^n$ temos:

$$\frac{dy}{dt} = \phi \frac{dy}{dT} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1-y)^n \quad (7)$$

Integrando-se a equação (7) de uma temperatura inicial (T_0), correspondente ao grau de conversão inicial ($y=0$), para uma temperatura (T), que corresponde a qualquer grau de conversão ($y > 0$), resulta a equação (8):

$$\int_0^y \frac{dy}{f(y)} = \int_0^y \frac{dy}{(1-y)^n} = \frac{A}{\phi} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (8)$$

O primeiro termo à direita na equação 8 pode ser resolvido utilizando a seguinte expansão por série de potências:

$$F(y) = \int_0^y \frac{dy}{f(y)} = \frac{AE_a}{\phi R} \int_0^y \frac{e^{-x}}{x^2} dx \cong \left(\frac{AE_a}{\phi R} \right) \frac{e^{-x}}{x^2} \left[\frac{1}{(x+1)} - \frac{1}{(x+1)(x+2)} + \frac{2}{(x+1)(x+2)(x+3)} + \dots \right] \quad (9)$$

onde $x = \frac{E_a}{RT}$. O logaritmo da expansão foi usado por Doyle[50], para obter a equação

$$F(y) = \int_0^y \frac{dy}{f(y)} = \frac{AE_a}{\phi R} \left(\int_0^y \frac{e^{-x}}{x^2} dx \right) \cong \frac{AE_a}{\phi R} p\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (10)$$

O termo $p\left(\frac{E_a}{RT}\right)$ na equação 10 é a temperatura integral definida por Doyle,

para $20 < \frac{E_a}{RT} < 60$. Como esta equação corresponde a uma integração exponencial que

envolve uma sucessão de correlações matemáticas, o método integral de Ozawa[53] utiliza a aproximação linear de Doyle de $p\left(\frac{E_a}{RT}\right)$ dado pela equação (11) para obter a equação (12).

$$\ln p\left(\frac{E_a}{RT}\right) = -5,3305 - 1,0516 \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

$$\ln \phi = \ln \left(\frac{AE_a}{R} \right) - 5,3305 - \ln[F(y)] - 1,0516 \frac{E_a}{RT_p} \quad (12)$$

Para um grau de conversão constante, ou seja, y constante, a curva de $\ln(\phi)$ versus $1/T$, obtida das curvas DSC em várias razões de aquecimento resulta em uma linha reta cujo coeficiente angular é aproximadamente $-1,0516 \frac{E_a}{R}$ e o coeficiente linear é aproximadamente $\ln \left(\frac{AE_a}{R} \right) - 5,3305 - \ln[F(y)]$ [54].

O método proposto por Kissinger é baseado em cálculos diferenciais a partir da equação (1). Derivando-se a equação (4) temos:

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \left[-\frac{E_a}{R} \left(-\frac{1}{T^2}\right) \frac{dT}{dt} \right] f(y) + A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f'(y) \frac{dy}{dt} \quad (13)$$

A temperatura de pico (T_p) representa o ponto onde a velocidade da reação é máxima e y correspondente é y_p , então assumindo que $\frac{dy}{dT}$ é praticamente constante na temperatura de pico, apesar da taxa de aquecimento, $\frac{d^2 y}{dt^2} = 0$ e,

$$A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) \left[\frac{E_a \phi}{RT_p^2} \right] f(y_p) + A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) f'(y_p) \left(\frac{dy}{dt} \right)_p = 0 \quad (14)$$

$$\left[\frac{E_a \phi}{RT_p^2} \right] \left(\frac{dy}{dt} \right)_p + A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) f'(y_p) \left(\frac{dy}{dt} \right)_p = 0 \quad (15)$$

$$\left[\frac{E_a \phi}{RT_p^2} + A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) f'(y_p) \right] \left(\frac{dy}{dt} \right)_p = 0 \quad (16)$$

$$\frac{E_a \phi}{RT_p^2} + A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) f'(y_p) = 0 \quad (17)$$

$$\frac{E_a \phi}{RT_p^2} = -A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) f'(y_p) \quad (18)$$

$$\frac{\phi}{T_p^2} = -\frac{AR}{E_a} f'(y_p) \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) \quad (19)$$

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = \ln\left(-\frac{AR}{E_a} f'(y_p)\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (20)$$

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = \ln\left(+\frac{AR}{E_a}\right) + \ln(-f'(y_p)) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (21)$$

Se $\ln(-f'(y_p)) = 0$, o termo $\ln(-f'(y_p))$ é dependente da T_p , e,

$$\ln(-f'(y_p)) = 0 \Leftrightarrow -f'(y_p) = -1 \Leftrightarrow f(y) = (1 - y) \quad (22)$$

Assim, se o modelo cinético for de primeira ordem $f(y) = (1 - y)$ e pelo método de Kissinger[55], a energia de ativação pode ser determinada pela equação:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (23)$$

onde T_p é a temperatura de pico.

As equações dos métodos de Ozawa e de Kissinger podem ser associadas com a equação de uma reta: $w = a + bx$. O procedimento consiste em obter os valores de $(\ln \phi)$ e $(\ln (\phi / T_p^2))$, respectivamente, e representá-los em função de $(1/T_p)$, onde T_p é a temperatura absoluta de pico da curva DSC e ϕ é a razão de aquecimento da amostra.

A energia de ativação também pode ser obtida a partir do método isoconversional (“model-free”). Esse método não requer qualquer suposição para $f(y)$ e assume que a velocidade da reação é apenas uma função da temperatura, permitindo

determinar a E_a para cada valor da fração transformada (y) durante todo o intervalo da reação.

O método isoconversional (“model-free”) é baseado na equação de Friedman que freqüentemente é usada na seguinte forma:

$$\ln \left[\phi_i \left(\frac{d_y}{dT} \right)_{y,i} \right] = \ln [A_y f(y)] - \frac{E_y}{RT_{y,i}} \quad (24)$$

onde y é a fração transformada e i é o número de experimentos não-isotérmicos realizados em uma razão de aquecimento ϕ_i . A inclinação da reta obtida plotando $(\ln[\phi_i (d_y/dT)_{y,i}])$ versus $(1/T_{y,i})$ fornece os valores da E_y para cada y .

O método isoconversional apresenta condições mais apropriadas para análise das diferentes etapas reacionais que ocorrem em um processo e descreve a variação da E_a (energia de ativação) e do A (fator pré-exponencial) ao longo do processo estudado, evidenciando a existência de diferentes processos e mecanismos[56-59].

Os métodos da cinética não-isotérmica exibem algumas vantagens em relação à aplicação da cinética isotérmica como a utilização de técnicas de análise térmica que vêm sendo amplamente utilizadas no estudo de materiais. Uma das vantagens dessas técnicas em relação às outras técnicas é a utilização de somente alguns miligramas da amostra. Além disso, nos métodos não-isotérmicos é possível determinar a temperatura (T_0) no início da reação, o que é quase impossível pelo método isotérmico, e os resultados são obtidos de forma razoavelmente rápida[60]. O sucesso da aplicação destes métodos está associado com a determinação do valor da energia de ativação sem o conhecimento prévio do mecanismo da reação[61,62].

2. OBJETIVOS

2.1.Objetivo principal

Estudar o efeito da concentração de Ag e Al na cinética não-isotérmica da reação eutetóide reversa em ligas de Cu-Al com adições de Ag.

2.2.Outros objetivos

- a) Estudar o efeito das adições de 4, 6, 8 e 10 % Ag (m/m) na reação de formação da fase β e da fase perlítica complexa ($\alpha + \gamma_1$) em ligas de Cu-Al contendo 9, 10 e 11%Al (m/m).
- b) Propor um mecanismo para o efeito da influência das concentrações de Ag e Al na formação da fase β e da fase perlítica complexa ($\alpha + \gamma_1$).

3. PARTE EXPERIMENTAL

As ligas de Cu-Al foram preparadas utilizando-se cobre e alumínio com pureza igual a 99,97 e 99,95% m/m. Os metais foram colocados em um cadinho de grafite e fundidos em um forno de indução INDUCTOTHERM, a uma temperatura de cerca de 1300 °C, sendo colocado primeiro o cobre e depois o alumínio, para minimizar a perda de alumínio. Após a fusão, que se completa em poucos minutos, a liga foi resfriada no próprio cadinho de fundição.

As ligas de Cu-Al com adições de Ag foram preparadas da mesma maneira que as ligas de Cu-Al. Inicialmente, utilizando-se cobre, alumínio e prata com pureza respectivamente igual a 99,97, 99,95 e 99,98% m/m, os metais foram colocados em um cadinho de grafite e fundidos em um forno de indução INDUCTOTHERM, a uma temperatura de cerca de 1300 °C, sendo colocado primeiro o cobre e a prata e depois o alumínio, para minimizar a perda de alumínio.

Os tarugos cilíndricos obtidos, com peso em torno de 100 g e com dimensões de cerca de 2,0 cm de diâmetro e 6,0 cm de comprimento, passaram por um processo de usinagem para remoção do material de toda a sua superfície.

Em seguida, as ligas de Cu-9%Al, Cu-9%Al-4%Ag, Cu-9%Al-6%Ag, Cu-9%Al-8%Ag, Cu-9%Al-10%Ag, Cu-10%Al, Cu-10%Al-4%Ag, Cu-10%Al-6%Ag, Cu-10%Al-8%Ag, Cu-10%Al-10%Ag, Cu-11%Al, Cu-11%Al-4%Ag, Cu-11%Al-6%Ag, Cu-11%Al-8%Ag, Cu-11%Al-10%Ag, (m/m) foram laminadas a frio, até uma taxa de deformação em torno de 20%, adequada para destruir a estrutura bruta de fusão e para o preparo dos corpos de prova utilizados para a caracterização das fases presentes.

Os corpos de prova laminados foram submetidos ao tratamento térmico de recozimento prolongado, para a homogeneização, que consiste em manter as amostras em um tempo razoavelmente longo a uma temperatura elevada e deixar esfriar lentamente. O recozimento foi realizado a uma temperatura de 850 °C durante 120 horas em um forno do tipo EDG 3P com controle de temperatura, em atmosfera ambiente, e no final desse tempo o forno foi desligado e deixado esfriar lentamente até a temperatura ambiente.

Após o recozimento, as amostras foram submetidas a têmperas a partir de 850 °C. O processo de têmpera foi realizado em atmosfera ambiente. As amostras foram colocadas em um tijolo refratário e mantidas na temperatura desejada durante uma hora,

para que entrassem em equilíbrio nessa temperatura. Depois desse período, realizou-se o resfriamento rápido em um banho de gelo (aproximadamente 0 °C), com o intuito de congelar a estrutura existente na temperatura em que a liga foi aquecida, tendo assim um equilíbrio metaestável, podendo-se dizer que a liga apresenta, na temperatura ambiente, fases que são estáveis a temperaturas mais elevadas.

As fases presentes nas ligas Cu-9%Al, com e sem adições de Ag, Cu-10%Al, com e sem adições de Ag e Cu-11%Al, com e sem adições de Ag, foram identificadas e caracterizadas por difratometria de raios X, utilizando-se um difratômetro Siemens D5000 com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), 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, no modo de elétrons retroespalhados (BEI – Backscattering Electron Image), utilizando um microscópio JEOL JSM T330A com um microanalisador Noran acoplado.

Para a obtenção das micrografias, as amostras foram lixadas manualmente com lixas d'água de granulometria decrescente até a lixa 1000, utilizando-se água como lubrificante e para arraste dos resíduos. Em seguida elas foram submetidas a um polimento mecânico em uma politriz GRIBDER POLISHER MINIMET 1000 da BUEHLER, utilizando-se óxido de cromo como abrasivos, até obter uma superfície sem riscos quando observada ao microscópio óptico.

Para revelar a microestrutura das amostras foi utilizado um reativo contendo 2 g de Cr_2O_3 , 5 mL de HNO_3 e 3 mL de água destilada, para a fase martensítica e com 0,5 g de FeCl_2 , 3 mL de HCl , 3 mL de álcool isoamílico, 3 mL de álcool etílico e 0,5 mL de H_2O para a fase ($\alpha+\gamma_1$).

Após o polimento e posterior ataque, foram obtidas as micrografias para as amostras de Cu-Al e Cu-Al-Ag nas condições recozidas a 850°C e submetidas a têmpera a partir de 850°C.

Para o estudo do comportamento térmico foi utilizado um DSC de fluxo de calor, 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. Na obtenção das curvas foram utilizadas amostras de cerca de 90 mg e as curvas foram obtidas em quatro razões de aquecimento (5, 10, 20 e 30 °Cmin⁻¹). Foi utilizado um cadinho de platina com 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 mLmin⁻¹. A resistência

térmica e capacidade calorífica do DSC foram calibradas em taxas de aquecimento entre 5,0 e 30 °Cmin⁻¹ entre as temperaturas de 30 e 600 °C. As aquisições dos dados foram obtidas através de microcomputador acoplado ao DSC e o tratamento dos dados foi realizado utilizando o programa Universal Analysis da TA Instruments.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

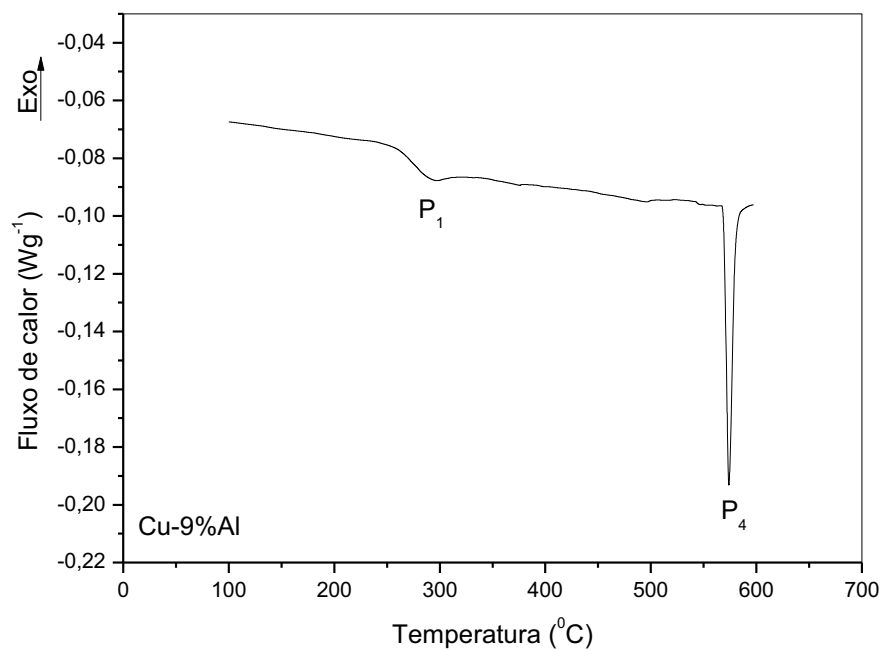
4.1. Estudo do comportamento térmico das ligas submetidas a um recozimento prolongado.

As figuras 5 a 9 mostram as curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), obtidas com razão de aquecimento igual a $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para amostras das ligas Cu-9%Al-X%Ag (X = 0, 4, 6, 8 e 10). As amostras foram inicialmente aquecidas a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 120 horas e posteriormente resfriadas a uma razão de $1\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ em um forno EDG 3P, com controle de temperatura (recozimento prolongado). Nessas curvas pode-se observar a presença de um pico P_1 endotérmico em torno de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, que está relacionado com o processo de desordenamento da fase α_2 , e outro pico endotérmico, P_4 , em torno de $560\text{ }^{\circ}\text{C}$, que está associado à reação $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$ [63].

Nos difratogramas da figura 10, correspondentes às amostras da liga Cu-9%Al-X%Ag (X = 0, 4, 6, 8 e 10) inicialmente submetidas a recozimento, pode-se observar as reflexões devidas às fases α , γ_1 e Ag.

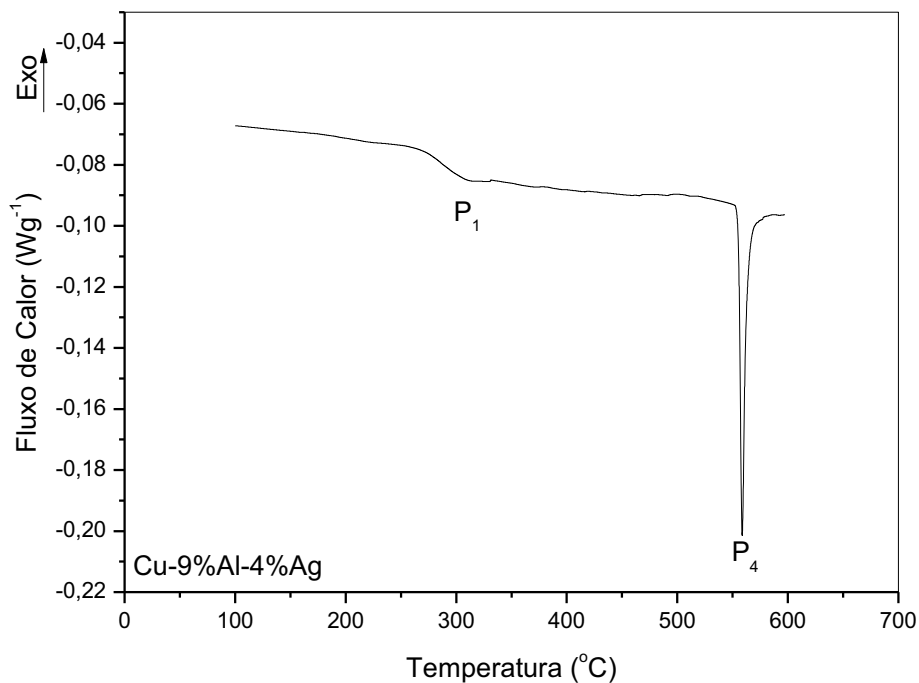
As micrografias da figura 11 mostram a microestrutura correspondente à liga Cu-9%Al obtida para a amostra recozida. Nessas micrografias (figs. 11-a e 11-b), observa-se a estrutura característica da fase α (regiões claras) e da fase complexa $(\alpha + \gamma_1)$ (regiões escuras). As micrografias da figura 12, obtidas para as amostras das ligas Cu-9%Al-4%Ag, Cu-9%Al-6%Ag e Cu-9%Al-8%Ag recozidas, mostram a presença de precipitados de prata junto com as fases α e $(\alpha + \gamma_1)$ [2], sendo que a presença dos precipitados de Ag foi identificada por EDX (figura 12-d).

Figura 5. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-9%Al recozida.



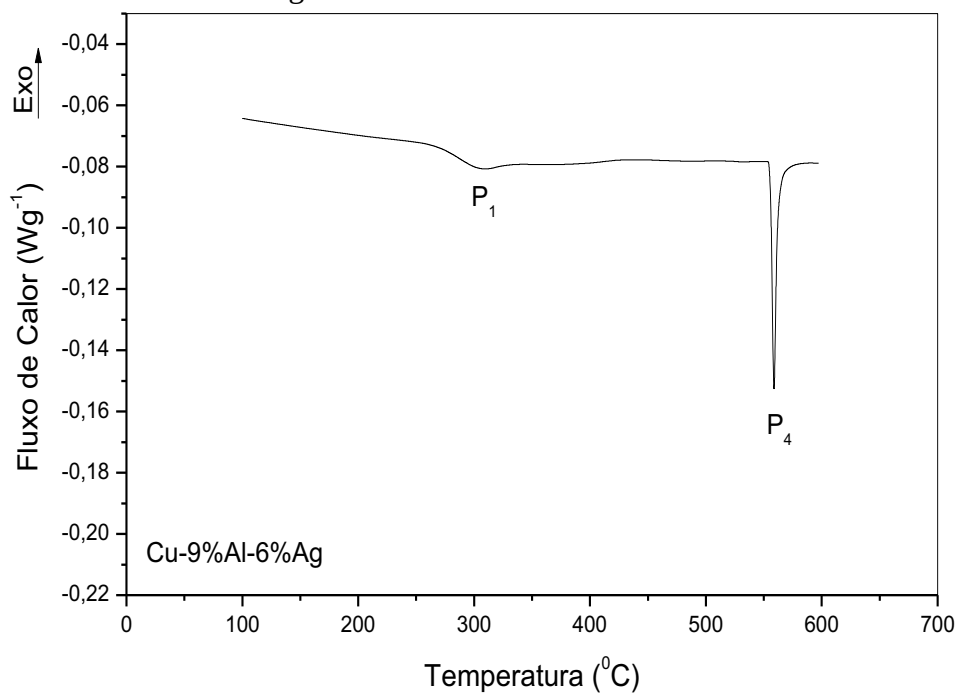
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 6. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-9%Al-4%Ag recozida.



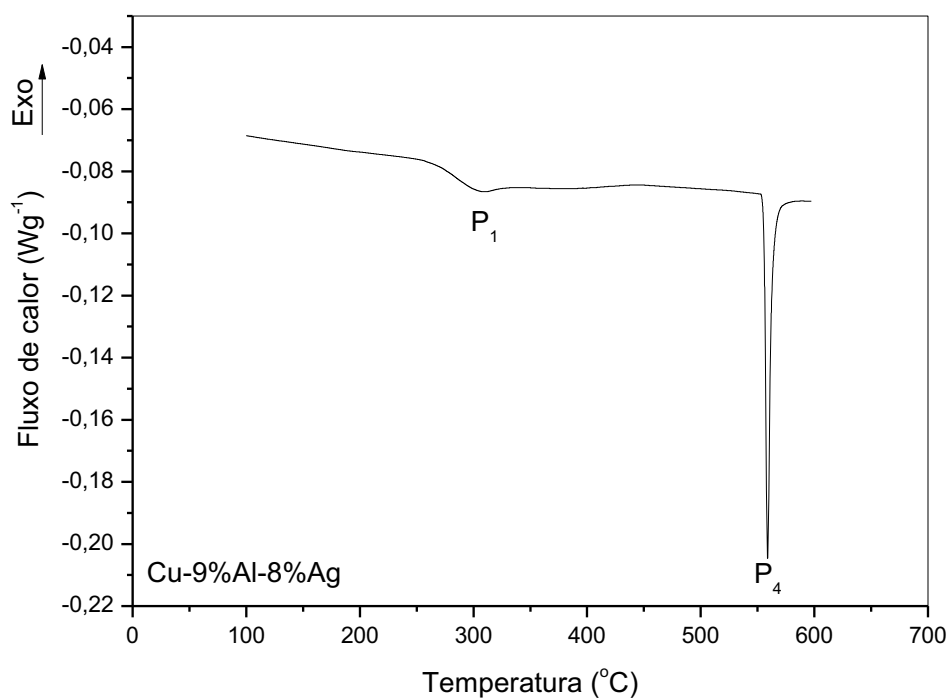
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 7. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-9%Al-6%Ag recozida.



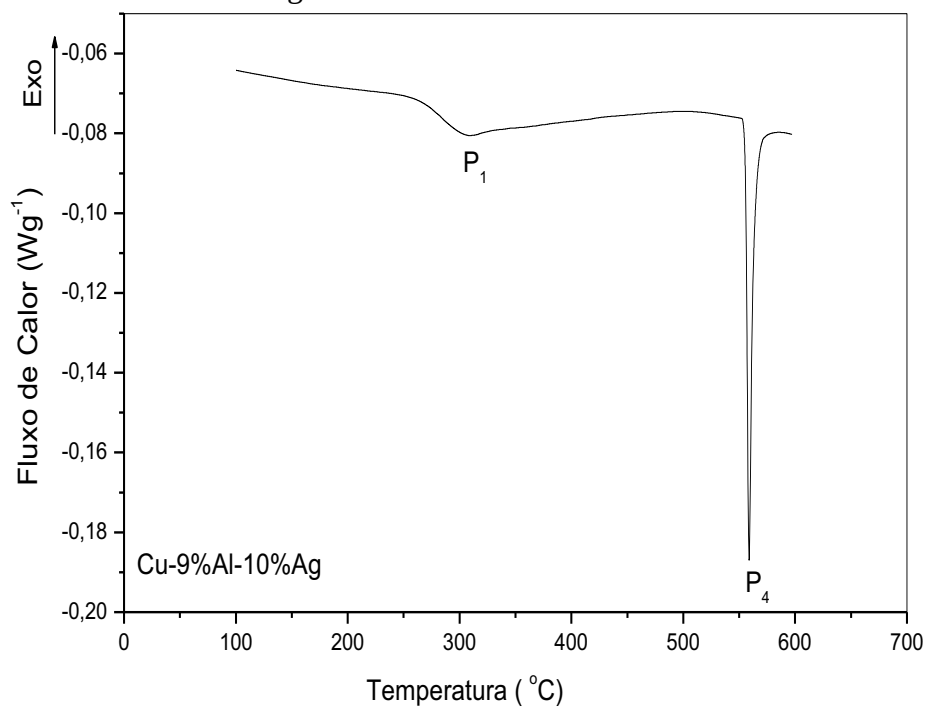
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 8. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-9%Al-8%Ag recozida.



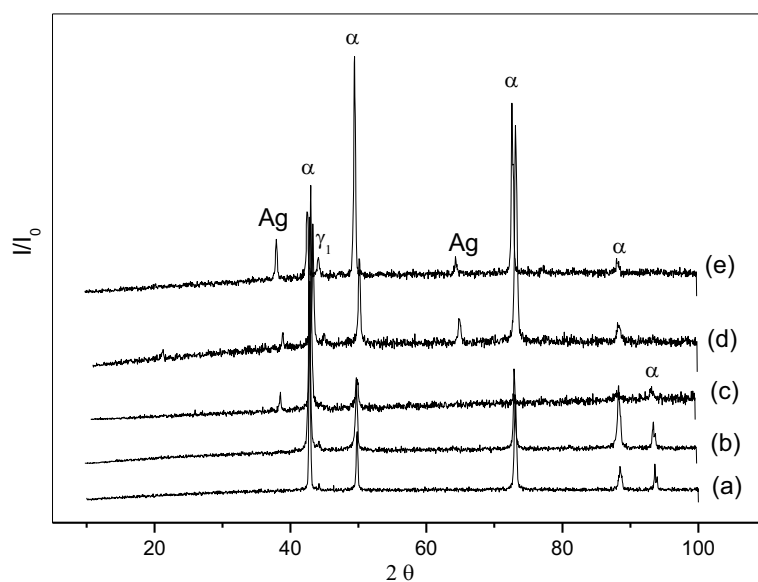
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 9. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-9%Al-10%Ag recozida.



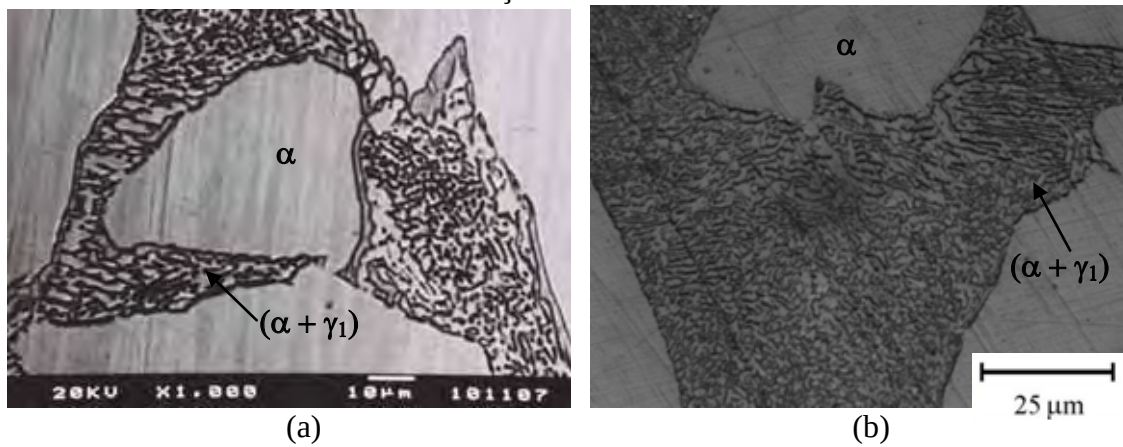
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 10. Difratomogramas de raios X obtidos para as ligas (a) Cu-9%Al, (b) Cu-9%Al-4%Ag, (c) Cu-9%Al-6%Ag, (d) Cu-9%Al-8%Ag e (e) Cu-9%Al-10%Ag recozidas.



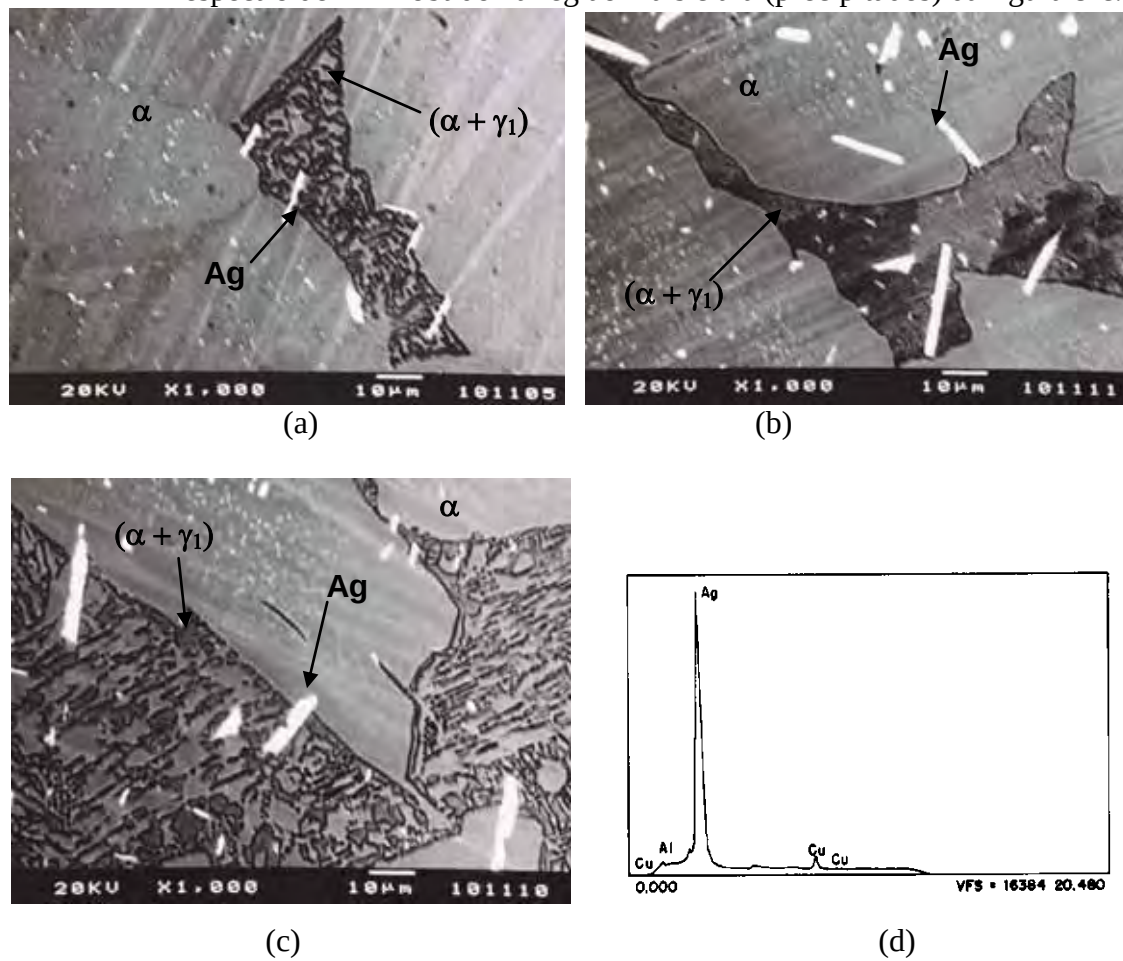
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 11. (a) Micrografia eletrônica de varredura obtida para a liga Cu-9%Al, submetida a recozimento prolongado a 850 °C; (b) micrografia óptica obtida nas mesmas condições.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 12. Micrografia eletrônica de varredura (BEI) obtida para as ligas recozidas: (a) Cu-9%Al-4%Ag, (b) Cu-9%Al-6%Ag, (c) Cu-9%Al-8%Ag e (d) espectro de EDX obtido na região mais clara (precipitados) da figura 8-c.

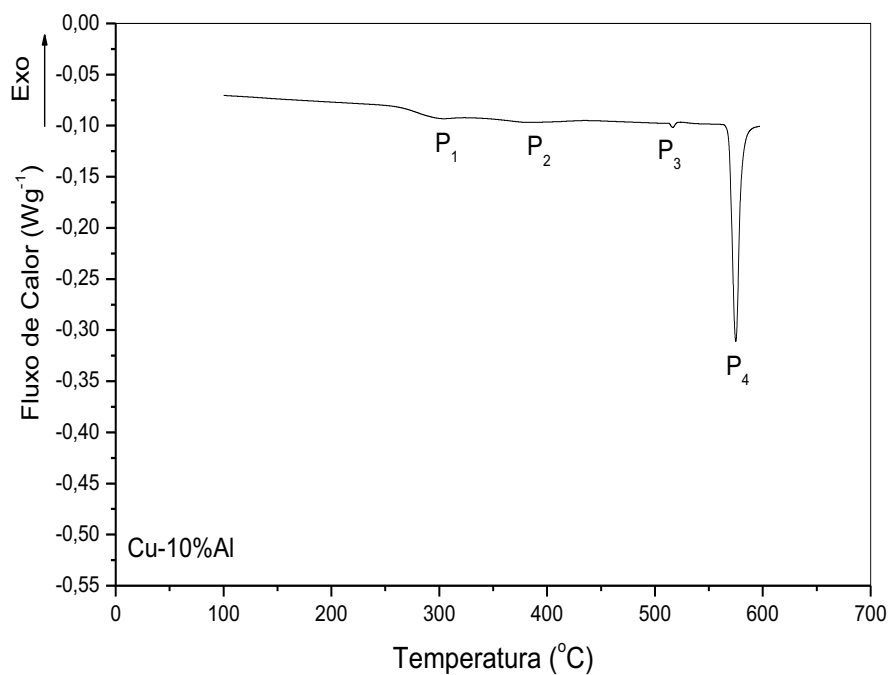


Fonte: Elaborado pelo Autor

As figuras 13 a 17 mostram as curvas DSC obtidas para as ligas Cu-10%Al com adições de 0, 4, 6, 8 e 10 % de Ag (m/m), com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, em amostras previamente submetidas a recozimento. Na curva da figura 13, correspondente à liga Cu-10%Al, foram observados quatro picos endotérmicos. P_1 , em torno de 300°C , corresponde ao desordenamento da fase α_2 . P_2 , em torno de 387°C , está associado às transições $(\gamma_1 + \alpha_2) \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ (ordem-desordem)[63] e $\beta_1' \rightarrow \beta_1$. O pico P_3 , em torno de 516°C , está associado à transformação da fase β_1 em β . A fase martensítica β_1' retida no resfriamento lento se transforma na fase β_1 no mesmo intervalo de temperaturas em que ocorre o processo de desordenamento da fase α_2 e, em torno de 516°C a fase β_1 se transforma em β . O pico P_4 , a 572°C , é devido à transformação $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$ [4]. Nota-se que nas curvas das figuras 14, 15 e 16, correspondentes às ligas Cu-10%Al-4%Ag, Cu-10%Al-6%Ag, Cu-10%Al-8%Ag, não é observado o pico P_3 , em torno de 516°C .

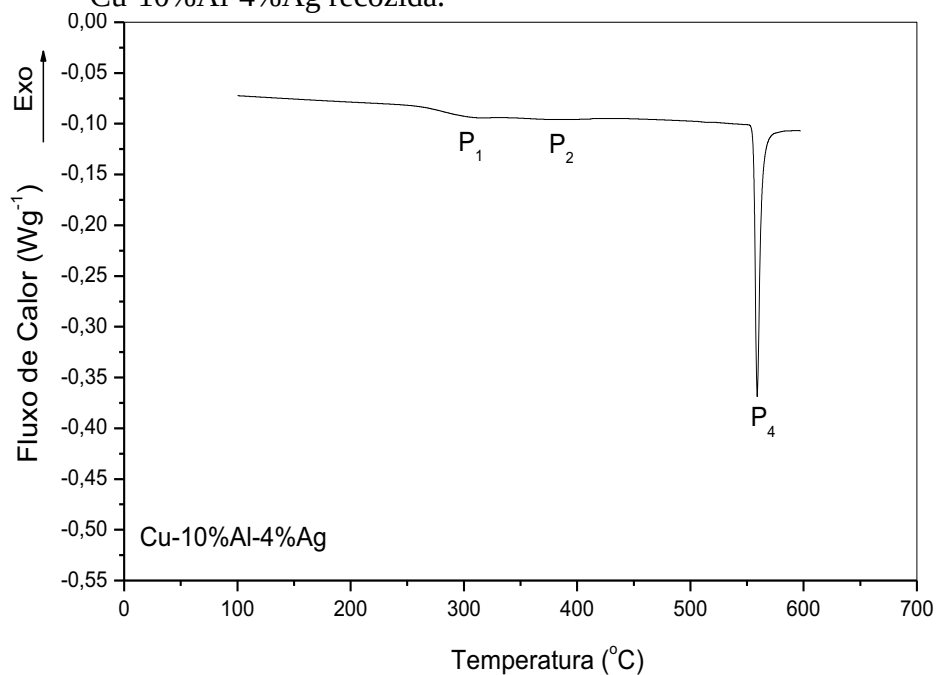
Os difratogramas de raios X da figura 18 indicam, para a liga Cu-10%Al-X%Ag ($X = 0, 4, 6, 8$ e 10), a presença das mesmas fases observadas na figura 10, as fases α , γ_1 e Ag. As micrografias ópticas da figura 19 mostram a microestrutura correspondente às ligas Cu-10%Al e Cu-10%Al-10%Ag obtidas para as amostras recozidas. Os grãos correspondem à fase α e os contornos de grão correspondem à fase complexa $(\alpha + \gamma_1)$ [2]. Na figura 20, as micrografias eletrônicas de varredura mostram a presença de precipitados de prata junto com as fases α e $(\alpha + \gamma_1)$, para as ligas Cu-10%Al-8%Ag e Cu-10%Al-10%Ag. A microestrutura da fase ordenada α_2 não pode ser detectada por metalografia pois essa fase, que é resultado da reação peritetóide $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow (\alpha + \alpha_2)$, ocorre a baixa temperatura e é bastante lenta. Por isso, a fração da fase α_2 que precipita é bastante reduzida, o que dificulta sua detecção por outros meios que não DSC.

Figura 13. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-10%Al recozida.



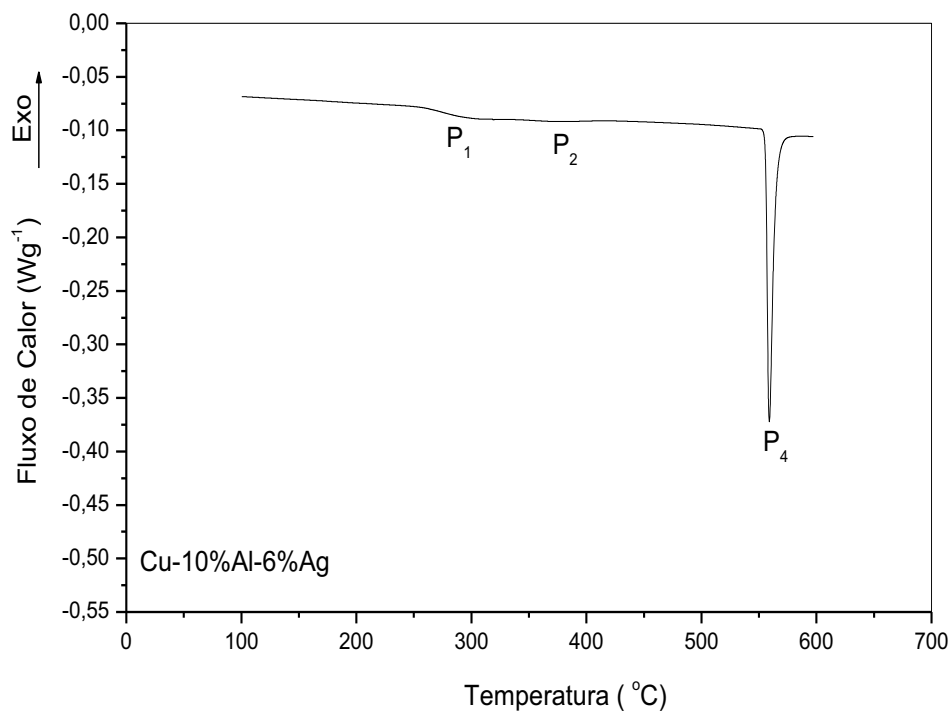
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 14. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-10%Al-4%Ag recozida.



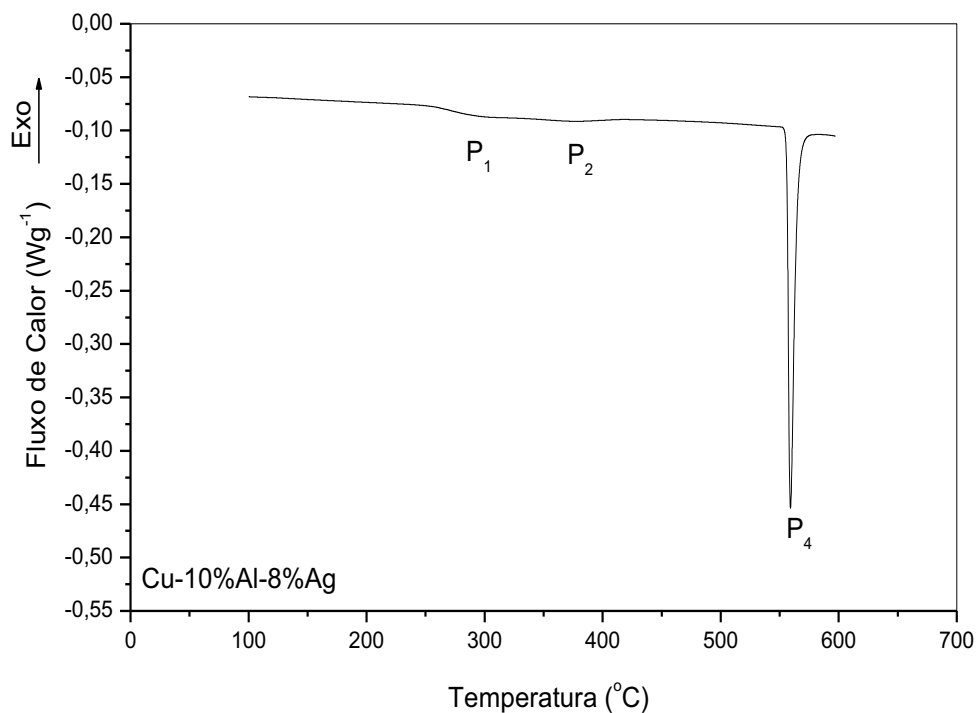
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 15. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-10%Al-6%Ag recozida.



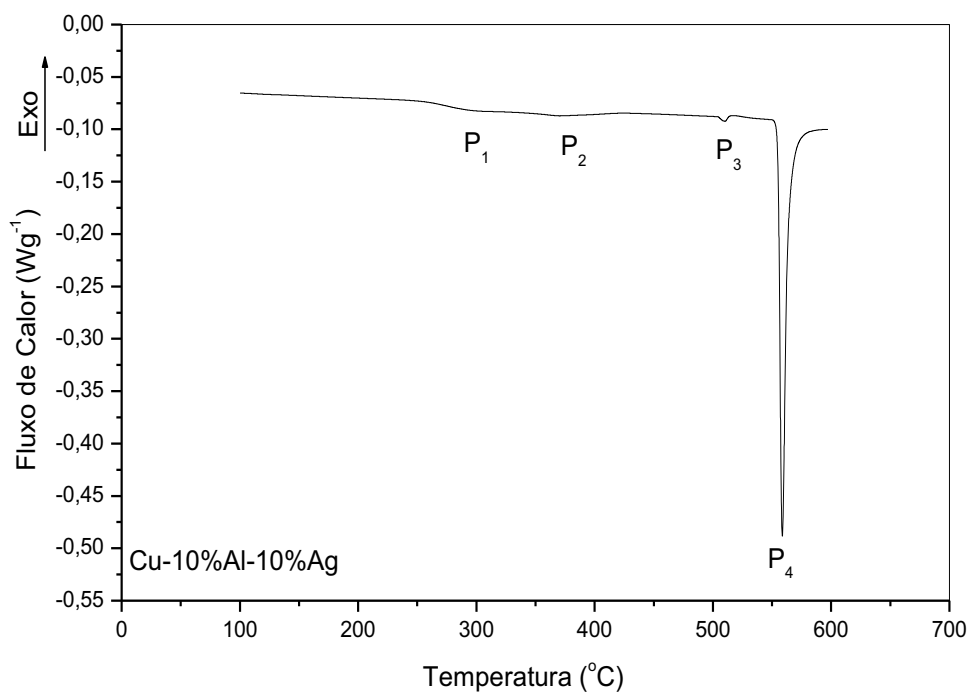
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 16. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-10%Al-8%Ag recozida.



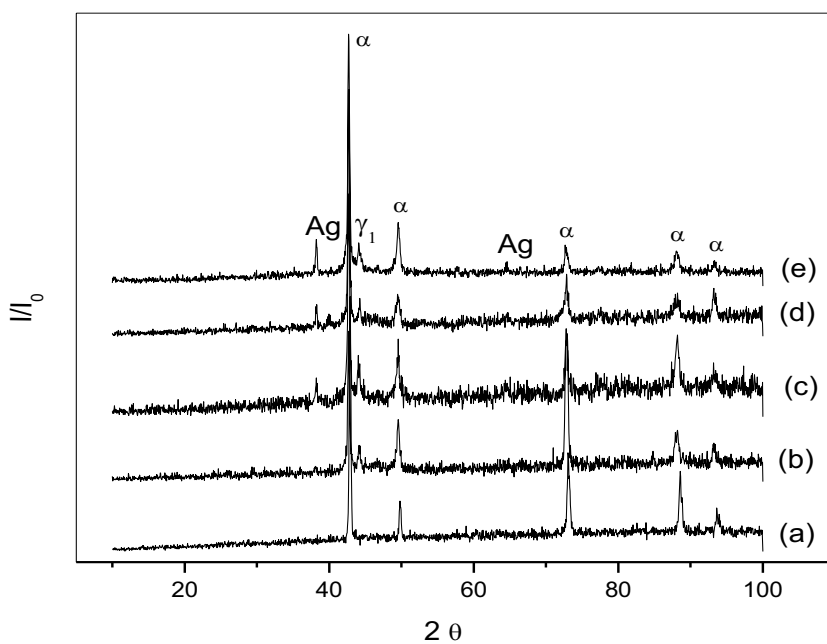
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 17. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-10%Al-10%Ag recozida.



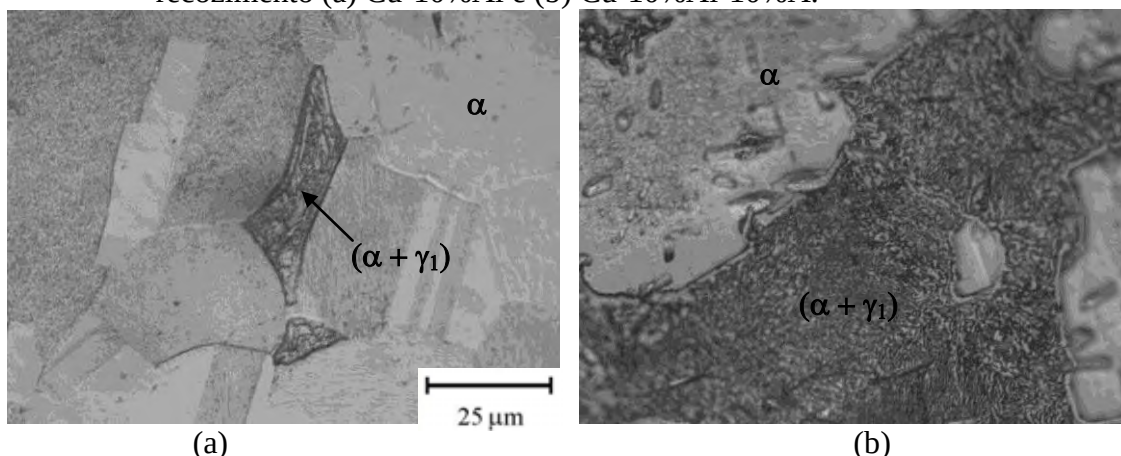
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 18. Difratomogramas de raios X obtidos para as ligas (a) Cu-10%Al, (b) Cu-10%Al-4%Ag, (c) Cu-10%Al-6%Ag, (d) Cu-10%Al-8%Ag e (e) Cu-10%Al-10%Ag recozidas.



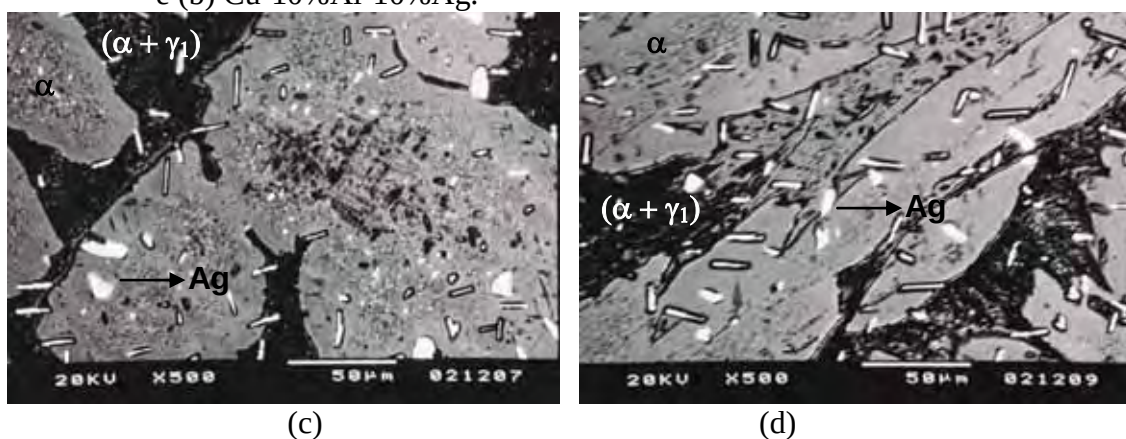
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 19. Micrografias ópticas obtidas para as ligas submetidas ao tratamento de recozimento (a) Cu-10%Al e (b) Cu-10%Al-10%A.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 20. Micrografias eletrônicas de varredura (BEI) obtidas para as ligas submetidas ao tratamento de recozimento (a) Cu-10%Al-8%Ag, e (b) Cu-10%Al-10%Ag.



Fonte: Elaborado pelo Autor

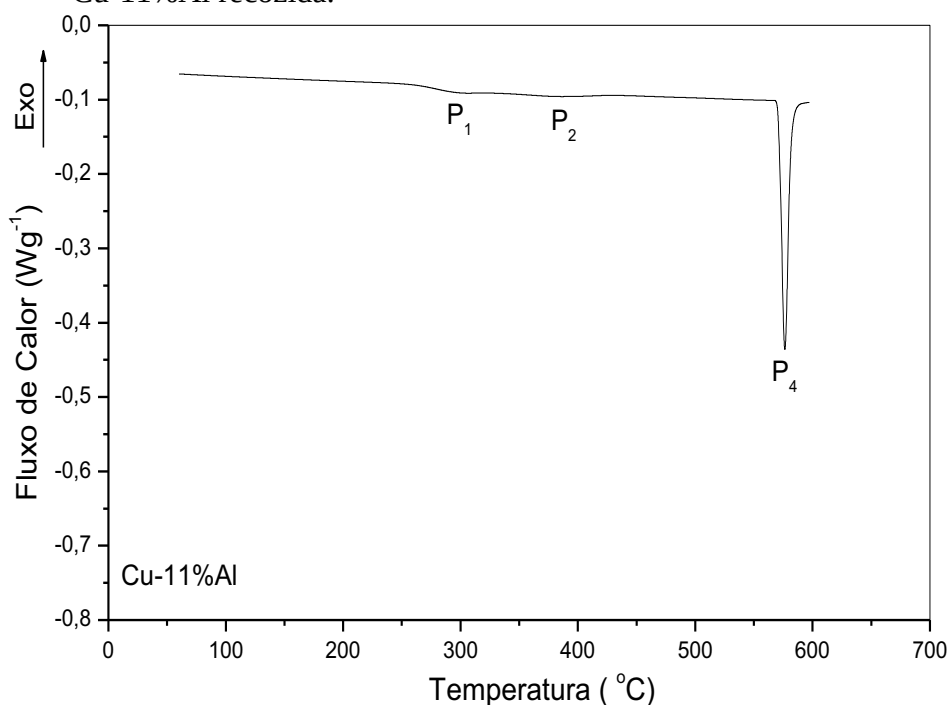
As figuras 21 a 25 mostram as curvas DSC obtidas com razão de aquecimento igual a $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para as ligas de Cu-11%Al-X%Ag, onde $X = 0, 4, 6, 8$ e 10 submetidas ao tratamento de recozimento.

Na curva DSC da figura 21, correspondente à liga Cu-11%Al, pode-se observar três picos endotérmicos. O pico P_1 , em torno de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, corresponde à reação de desordenamento da fase α_2 [4]. P_2 , em torno de $386\text{ }^{\circ}\text{C}$ corresponde às transições $(\gamma_1 + \alpha_2) \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ (ordem-desordem) e $\beta_1' \rightarrow \beta_1$. O pico P_4 , em torno de $578\text{ }^{\circ}\text{C}$, está associado à reação eutetóide, $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$ [2]. A curva da figura 22, correspondente à liga Cu-11%Al-4%Ag, apresenta um pico adicional, P_3 , em torno de $513\text{ }^{\circ}\text{C}$, que está associado à transformação da fase β_1 em β . Nas figuras 23 e 25 também foi possível observar o pico P_3 , enquanto que na figura 24 os picos P_2 e P_3 não foram observados.

A figura 26 mostra os difratogramas de raios X obtidos para as ligas Cu-11%Al-X%Ag, onde X= 0, 4, 6, 8 e 10, inicialmente submetidas ao tratamento térmico de recozimento. O difratograma da figura 26-a, obtido para a liga Cu-11%Al, apresenta reflexões relacionadas às fases α e $(\alpha+\gamma_1)$. Os difratogramas das figuras 26-b, 26-c, 26-d e 26-e, obtidos para as ligas Cu-11%Al-4%Ag, Cu-11%Al-6%Ag, Cu-11%Al-8%Ag e Cu-11%Al-10%Ag respectivamente, mostram, além dos picos das fases α e $(\alpha + \gamma_1)$, um pico que está relacionado à fase rica em prata.

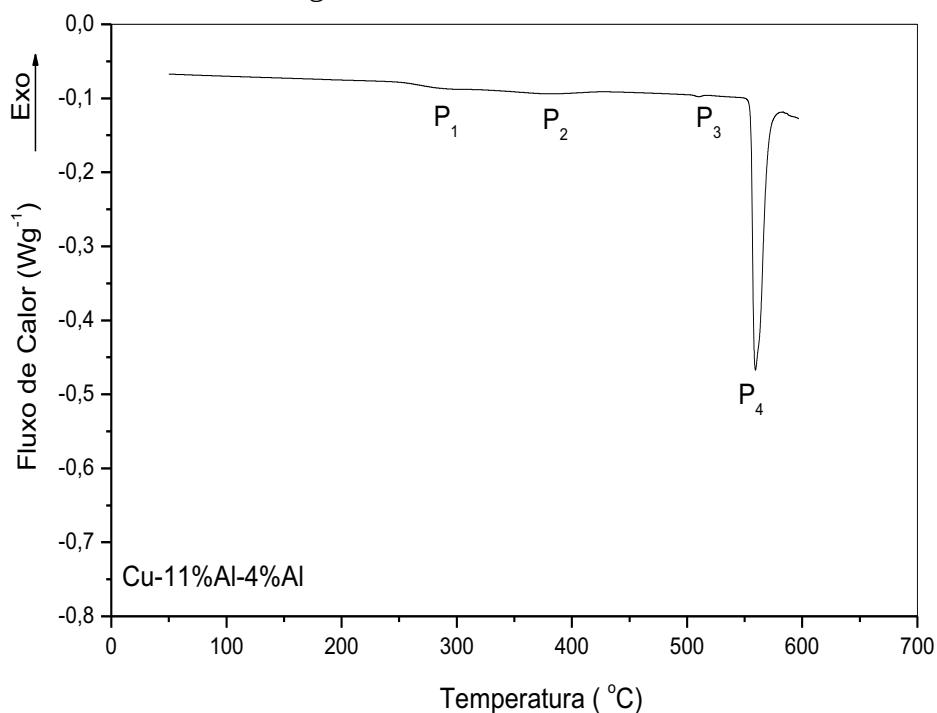
A figura 27 mostra as micrografias ópticas obtidas para as ligas estudadas a partir do recozimento. Na figura 27-a, obtida para a liga Cu-11%Al-4%Ag, observa-se a microestrutura característica da fase α (mais clara - grãos) e da fase complexa $(\alpha + \gamma_1)$ (mais escura). Nas figuras 27-b, 27-c e 27-d, obtidas para as ligas Cu-11%Al-6%Ag, Cu-11%Al-8%Ag e Cu-11%Al-10%Ag e as micrografias da figura 28, mostraram a presença de precipitados de Ag junto com as fases α e $(\alpha + \gamma_1)$.

Figura 21. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-11%Al recozida.



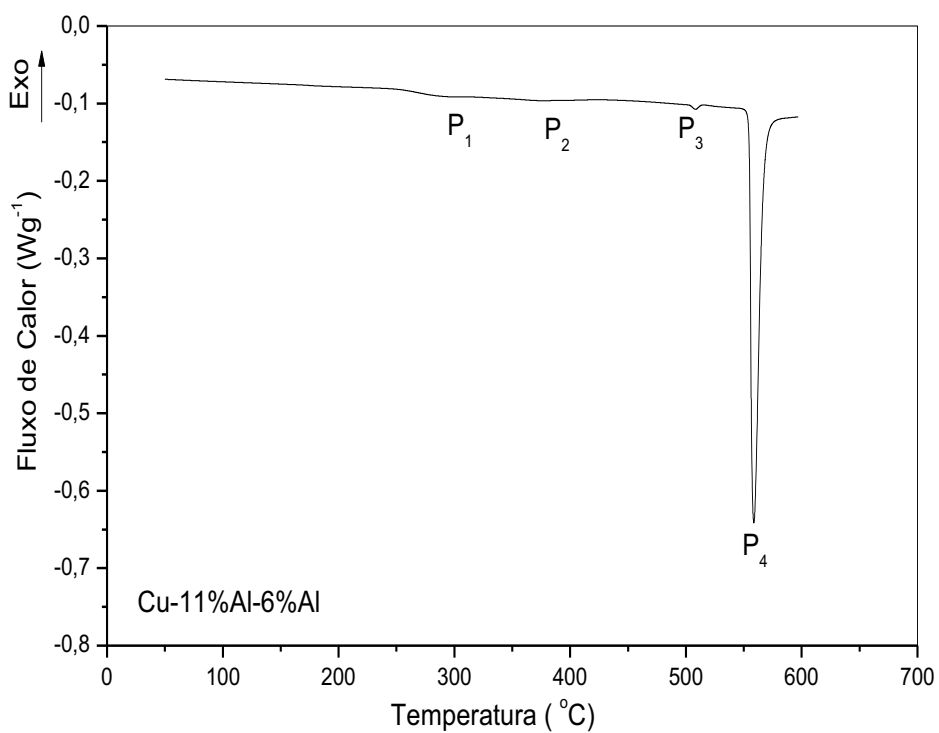
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 22. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-11%Al-4%Ag recozida.



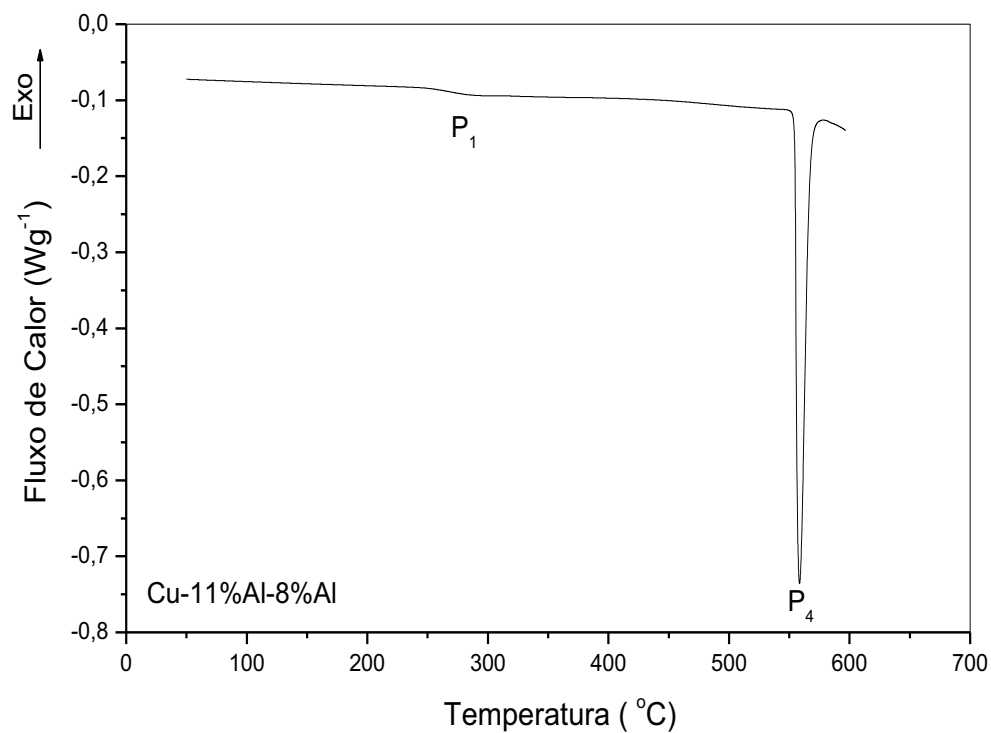
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 23. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-11%Al-6%Ag recozida.



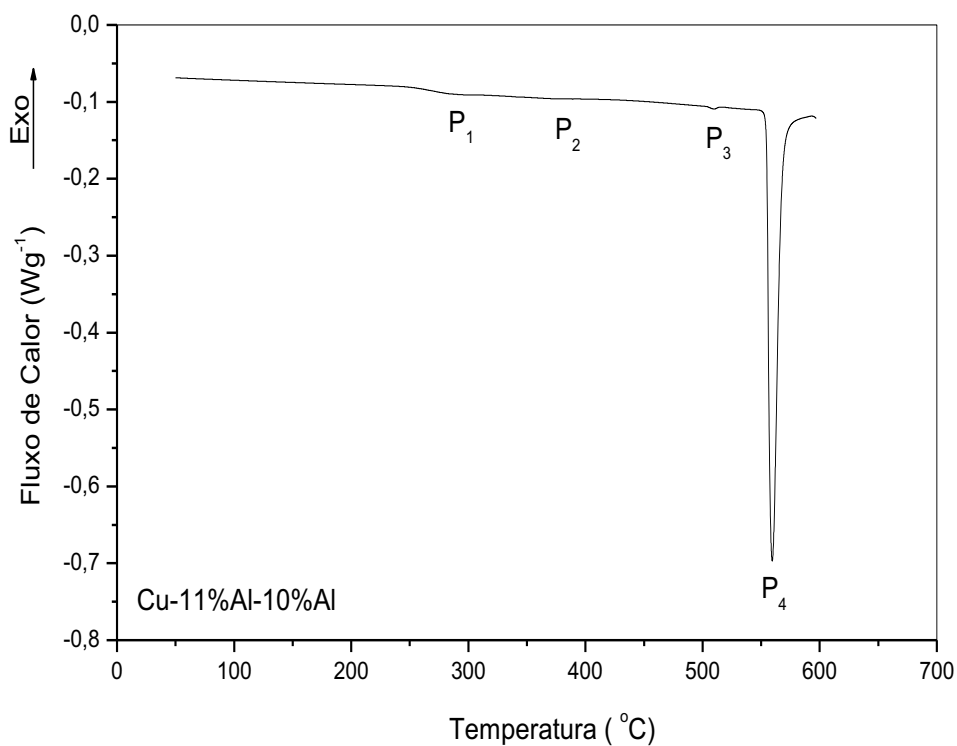
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 24. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-11%Al-8%Ag recozida.



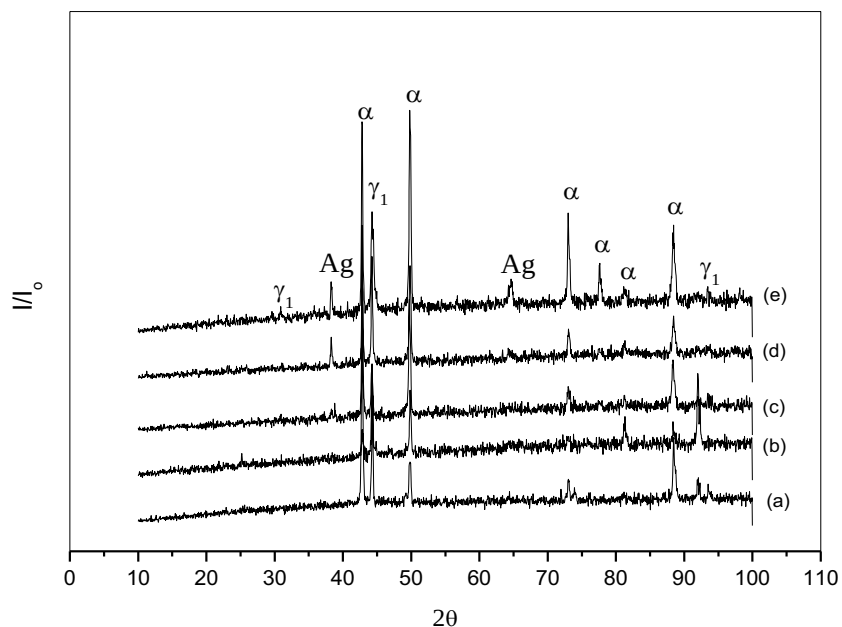
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 25. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-11%Al-10%Ag recozida.



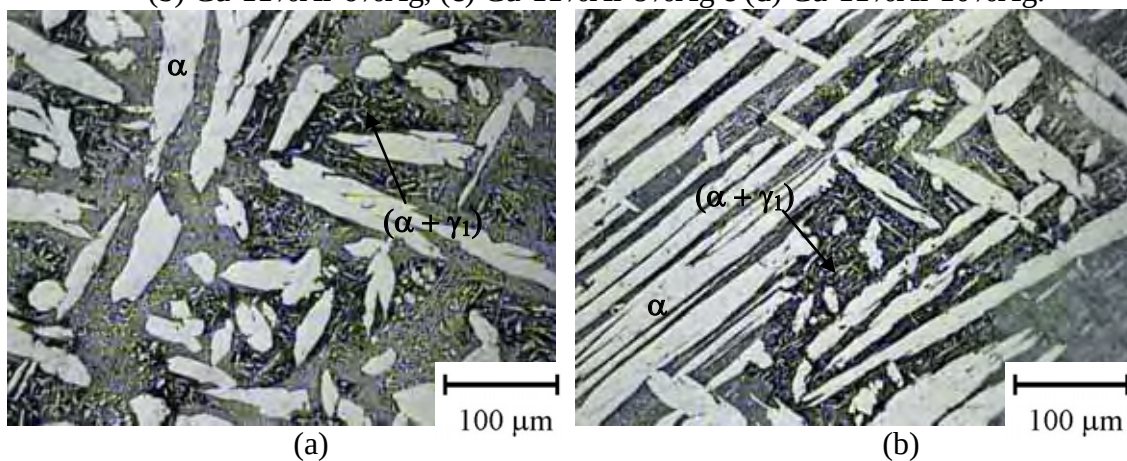
Fonte: Elaborado pelo Autor

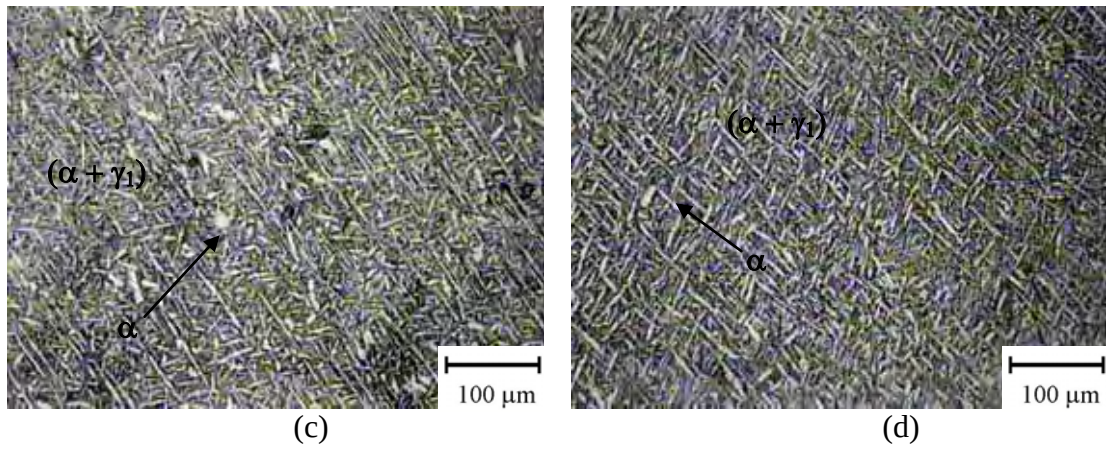
Figura 26. Difrátogramas de raios X obtidos para as ligas (a) Cu-11%Al, (b) Cu-11%Al-4%Ag, (c) Cu-11%Al-6%Ag, (d) Cu-11%Al-8%Ag e (e) Cu-11%Al-10%Ag recozidas.



Fonte: Elaborado pelo Autor

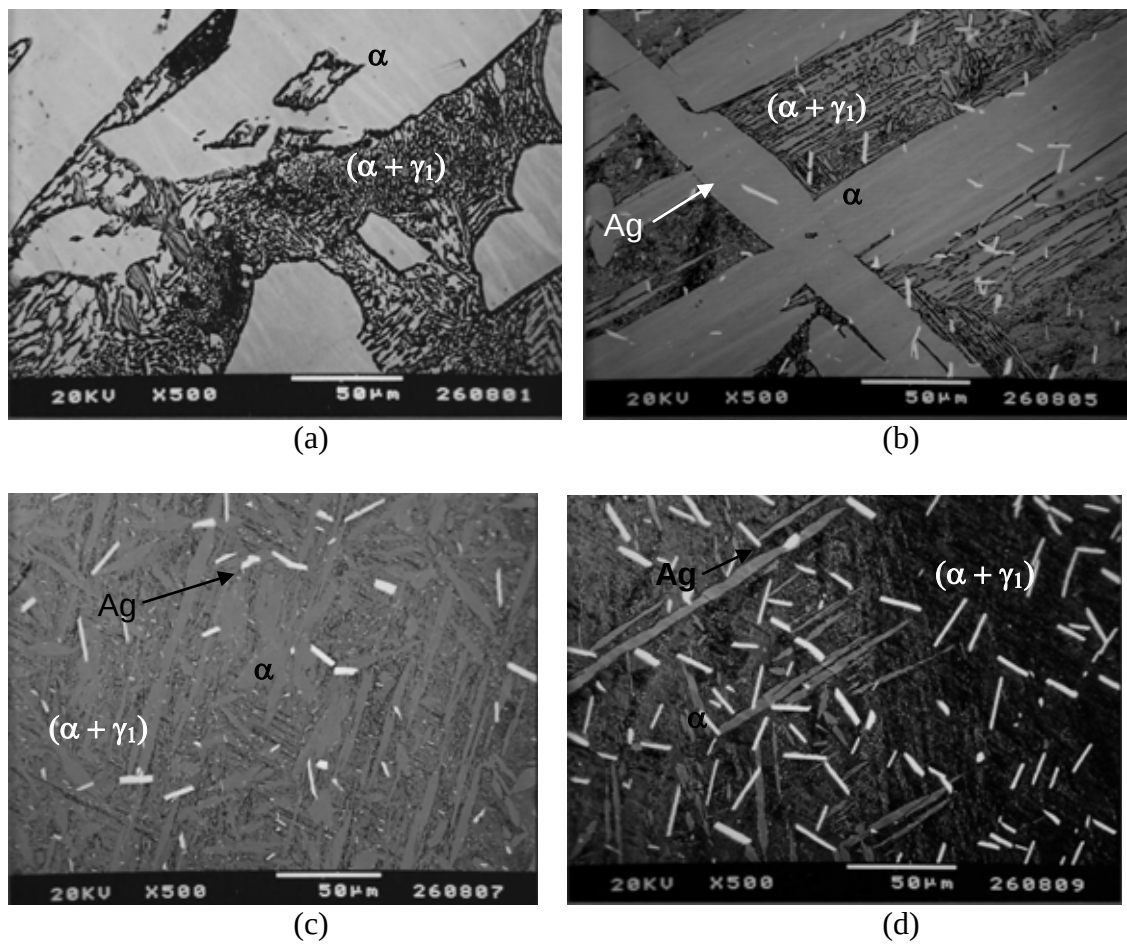
Figura 27. Micrografias ópticas obtidas para as ligas recozidas. (a) Cu-11%Al-4%Ag, (b) Cu-11%Al-6%Ag, (c) Cu-11%Al-8%Ag e (d) Cu-11%Al-10%Ag.





Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 28. Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para as ligas recozidas.
 (a) Cu-11%Al, (b) Cu-11%Al-6%Ag, (c) Cu-11%Al-8%Ag e
 (d) Cu-11%Al-10%Ag.

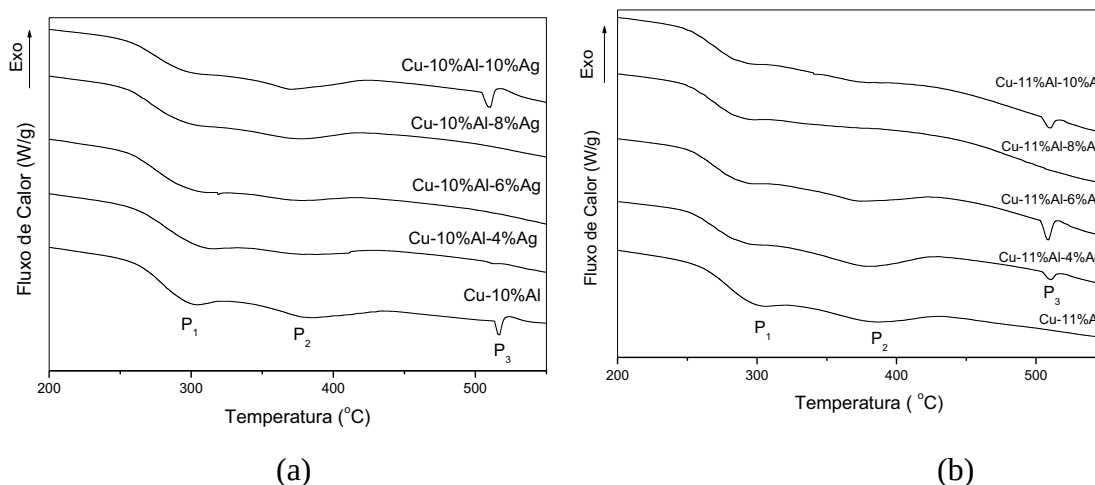


Fonte: Elaborado pelo Autor

Nas figuras 29-a e 29-b é possível verificar que o pico P_2 foi observado para todas as curvas DSC obtidas para as ligas Cu-10%Al-X%Ag ($X = 0, 4, 6, 8$ e 10) e Cu-11%Al-X%Ag ($X=0, 4, 6, 8$ e 10), embora com intensidade bastante baixa. O pico P_2 , em torno de 386°C , está associado à transição ordem-desordem $(\gamma_1 + \alpha_2) \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ e relacionado com a reação da fase martensítica, $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ retida no resfriamento lento da amostra. Essas transições devem ocorrer simultaneamente nessas ligas.

A fase martensítica originada da reação $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ retida no resfriamento lento da amostra é proveniente da fase β de alta temperatura, que durante o resfriamento forma a fase ordenada β_1 e depois a fase martensítica β_1' por um processo não-difusivo. Como parte da fase β de alta temperatura é retida na forma martensítica, a fração relativa de fase β disponível para produzir $(\alpha + \gamma_1)$ que ocorre durante o resfriamento lento das amostras, é diminuída. Dessa forma, a reação $\beta \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ que ocorre durante o resfriamento lento é perturbada. Esse efeito deve diminuir a concentração da fase de menor energia de Gibbs do sistema $(\alpha + \alpha_2)$, que é produzida a partir da reação peritética $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow (\alpha + \alpha_2)$. Na liga de Cu-9%Al, após resfriamento a $1,0^\circ\text{Cmin}^{-1}$, a transição de fase $\beta_1 \rightarrow \beta$ não foi verificada para esta concentração de alumínio[2].

Figura 29. Porção ampliada das curvas DSC das figuras (a) 14-18 e (b) 22-26, no intervalo de temperaturas entre 200 e 550°C .



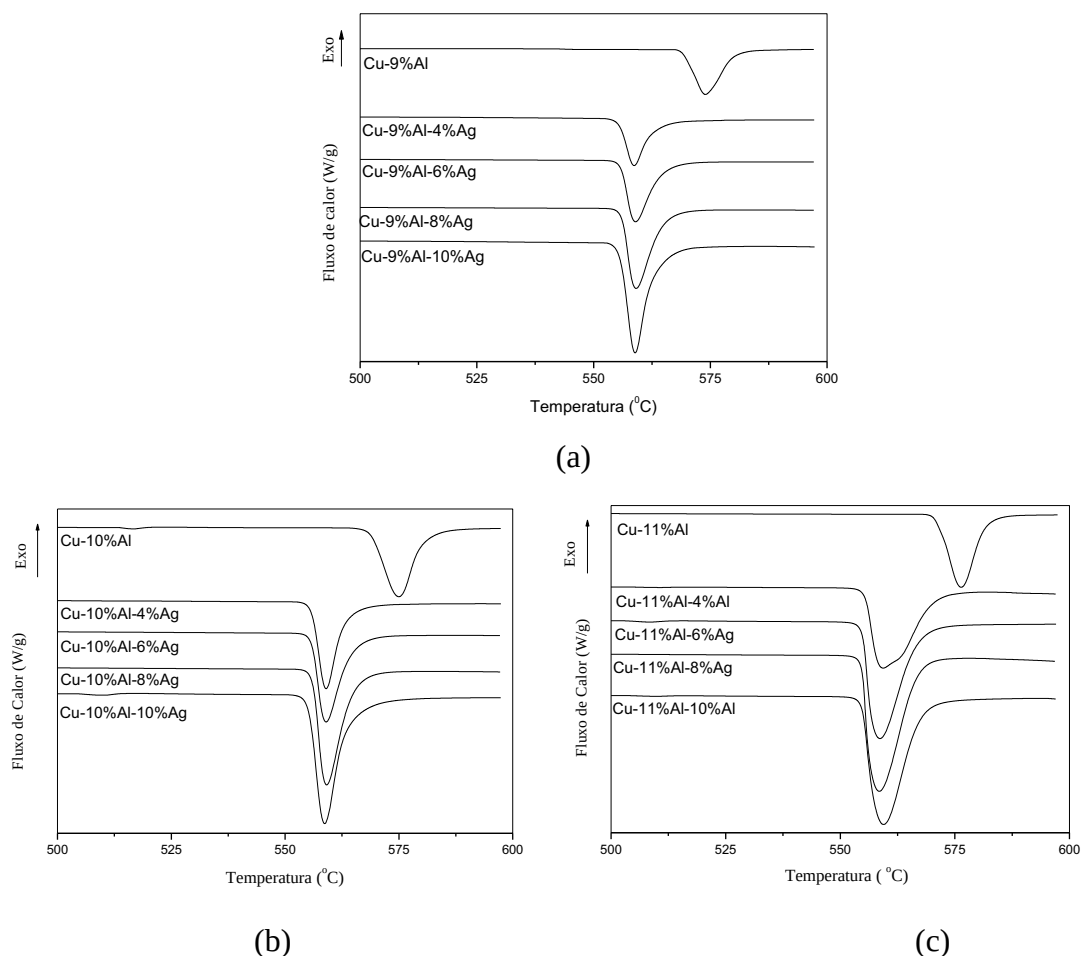
Fonte: Elaborado pelo Autor

A reação de decomposição $\beta \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ é influenciada pela presença de Ag durante o resfriamento lento das amostras a uma razão igual a $1,0^\circ\text{Cmin}^{-1}$, fazendo com que a fase β remanescente do processo de decomposição passe por uma reação de ordenamento produzindo a fase β_1 , que por sua vez produz a fase martensítica β_1' .

através de uma reação não-difusiva. Para eliminar ao máximo a fase retida no resfriamento lento, em amostras submetidas a recozimento, a razão de resfriamento deve ser menor ou igual a $1,0\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ [64,65].

Nas curvas da figura 30 pode-se observar a presença de um pico endotérmico para todas as ligas estudadas, em torno de $578\text{ }^{\circ}\text{C}$. Como já discutido anteriormente, esse pico está relacionado à reação $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$. É possível notar nas curvas da figura 30, que esse pico aumenta sua intensidade com o aumento da concentração de Ag. Estes resultados indicam que a presença da prata parece aumentar a quantidade relativa da fase perlítica complexa $(\alpha + \gamma_1)$. Isso pode ser observado nas micrografias da figura 27, onde o aumento na concentração de Ag parece intensificar a dissolução da fase α na fase complexa $(\alpha + \gamma_1)$. Além disso, é possível observar também que esse pico P_4 é deslocado para temperaturas mais baixas nas ligas contendo prata, em relação à amostra sem Ag.

Figura 30. Porção ampliada das curvas DSC das figuras (a)9-13, (b)17-21 e (c)25-29, no intervalo de temperaturas entre 500 e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Pico P_4).

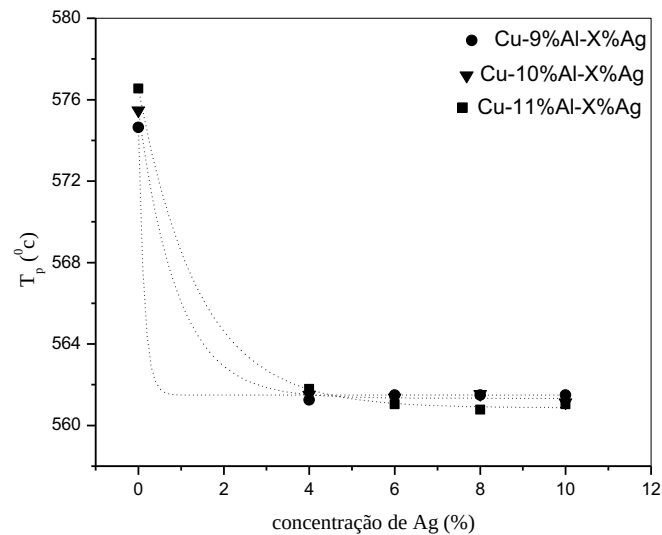


Fonte: Elaborado pelo Autor

As curvas da figura 31 relacionam as temperaturas de pico da transição $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$ e as concentrações de Ag para os grupos de ligas estudadas, Cu-9%Al-X%Ag (X = 0, 4, 6, 8 e 10), Cu-10%Al-X%Ag (X = 0, 4, 6, 8 e 10) e Cu-11%Al-X%Ag (X = 0, 4, 6, 8 e 10), submetidas ao recozimento prolongado a partir de 850 °C por 120 horas. A liga de Cu-11%Al apresentou a maior temperatura de pico em relação às ligas Cu-9%Al e Cu-10%Al. Observa-se que a temperatura de pico caiu abruptamente com a presença da prata, mas permaneceu praticamente constante com o aumento da sua concentração. Esse efeito deve estar relacionado com o aumento no número de pares de interação (Cu-Ag e Al-Ag) introduzido pela presença da prata, o que deve alterar a entropia do sistema. Como o intervalo de temperaturas considerado é pequeno, a entalpia da reação pode ser considerada aproximadamente constante e, no equilíbrio ($\Delta G=0$), o aumento na entropia do sistema deve diminuir a temperatura da transição

$$T_{tr} = \frac{\Delta H}{\Delta S}.$$

Figura 31. Gráfico da temperatura de pico da transição $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$ em função das concentrações de Ag para todas as ligas estudadas. A linha pontilhada foi usada para ajudar na visualização.



Fonte: Elaborado pelo Autor

4.2. Estudo do comportamento térmico das ligas submetidas a têmpera.

As figuras 32 a 36 mostram as curvas DSC para amostras das ligas Cu-9%Al-X%Ag (X = 0, 4, 6, 8 e 10), obtidas com razão de aquecimento igual a 10 °Cmin⁻¹. As amostras foram inicialmente aquecidas a 850 °C por 120 horas e posteriormente submetidas a têmpera em água gelada. Nessas curvas pode-se observar a presença de cinco picos: o pico P₁ endotérmico em torno de 180 °C, que está associado ao ordenamento da fase α ; o pico exotérmico, P₂, em torno de 280 °C, que está relacionado à reação $\beta' \rightarrow \beta_1'$, de ordenamento da fase martensítica; o pico P₃, em torno de 380 °C, que corresponde a duas reações consecutivas, a transição $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ e a reação de decomposição $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ de parte da fase β_1 ; o pico P₄, em torno de 540 °C, que está associado com a transição $\beta_1 \rightarrow \beta$ da parte remanescente de β_1 do pico P₃ e o pico P₅, por volta de 570 °C, que está associado à reação $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$.

Na curva da figura 34, obtida para a liga Cu-9%Al-6%Ag, pode-se observar a presença de dois picos exotérmicos adicionais, P₆ e P₇. Esses picos, em torno de 350 e 500 °C, respectivamente, estão associados à precipitação de Ag e indicam que a precipitação ocorre em dois estágios. O primeiro estágio é observado na mesma temperatura do pico P₃. Nas curvas das figuras 34, 35 e 36 não é observado o pico P₁ e observa-se o pico P₆, em torno de 400 °C, referente à precipitação de Ag.

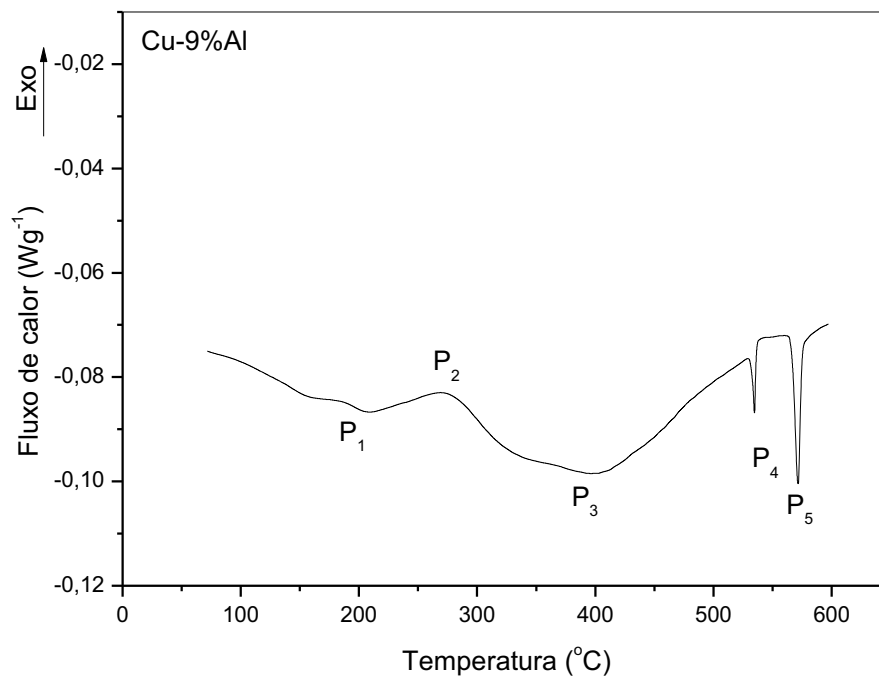
Nos difratogramas da figura 37, correspondentes às amostras da liga Cu-9%Al-X%Ag (X = 0, 4, 6, 8 e 10) inicialmente submetidas ao recozimento e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 850 °C, pode-se observar a presença da fase martensítica, da fase α e da fase rica em Ag e nas micrografias ópticas da figura 38, obtidas para as ligas Cu-9%Al e Cu-9%Al-4%Ag, pode-se observar a estrutura característica da fase martensítica.

A micrografia eletrônica de varredura da figura 39-a, obtida para a liga Cu-9%Al-6%Ag submetida a têmpera a partir de 350 °C, mostra a presença de precipitados ricos em Ag nos contornos de grão da fase α . Na figura 39-c, que corresponde à liga submetida a têmpera a partir de 450 °C, é possível observar os precipitados de prata formados nas arestas dos grão da fase α . Na figura 39-b, correspondente à liga Cu-9%Al-8%Ag submetida a têmpera a partir de 350 °C, os precipitados de prata não são detectados, enquanto que na figura 39-d, correspondente à liga Cu-9%Al-8%Ag

submetida a têmpera a partir de 450 C,   possível observar os precipitados de Ag. Isso confirma o que foi observado nas curvas da figura 34, sugerindo que a precipitação da prata nas ligas Cu-9%Al-6%Ag, ocorre em dois estágios. Outra mudança notável pode ser observada na intensidade do pico P_5 , que diminui com o aumento do teor de Ag, indicando que a precipitação da prata interfere na reação de decomposição da fase martensítica e diminui a quantidade disponível da fase complexa ($\alpha+\gamma_1$) para a formação da fase β .

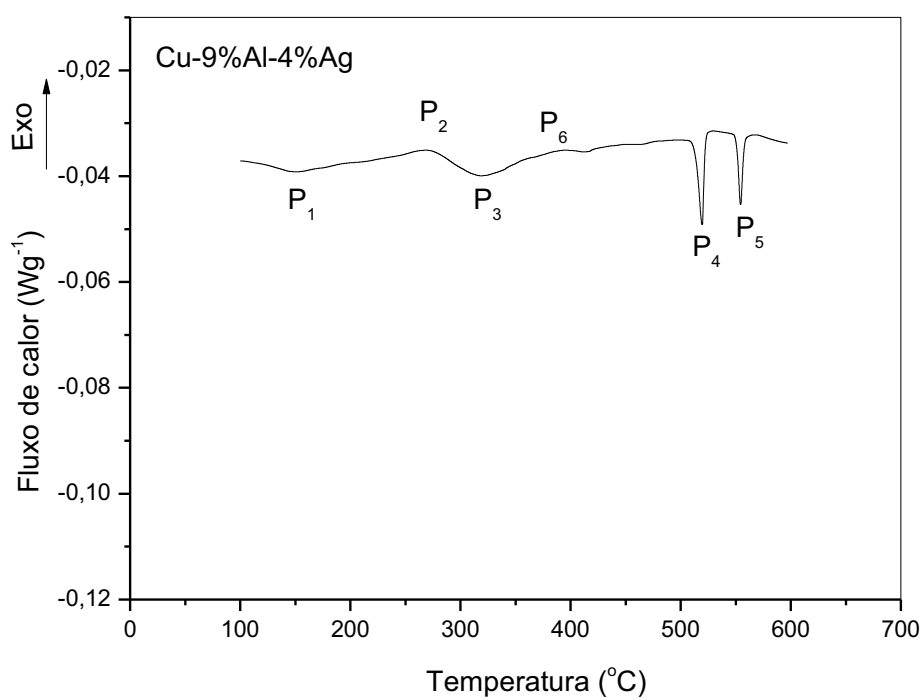
A ocorrência da precipitação de Ag em duas etapas na liga Cu-9%Al-6%Ag e uma etapa apenas nas ligas com adições de 8 e 10%Ag está relacionada com a reação de decomposição $\beta\rightarrow(\alpha+\gamma_1)$ e com a influência da prata nessa transição. Para a liga com 6%Ag a reação $\beta\rightarrow(\alpha+\gamma_1)$ está ocorrendo no mesmo intervalo de temperatura do primeiro estágio de precipitação de Ag, como pode ser observado na figura 32 e 34. Sabe-se que o limite de solubilidade da Ag na fase α -Cu para o sistema Cu-Al   em torno de 6%Ag[66] e, assim, o primeiro estágio da precipitação da prata na liga Cu-9%Al-6%Ag deve estar associado com a dissolução e precipitação da prata a partir da fase α e o segundo estágio deve estar associado com a reação de decomposição $\beta\rightarrow(\alpha+\gamma_1)$. Na têmpera, parte dos átomos de Ag estão dissolvidos da matriz α -Cu e outra parte na fase martensítica. A quantidade de prata que se encontra na fase α é menos estável do que a da fase martensítica devido à maior quantidade de alumínio existente na fase martensítica e a prata que está dissolvida na fase α precipitar  primeiro, sendo que, a segunda etapa de precipitação de Ag na fase martensítica poderá ocorrer quando esta fase estiver saturada. Isto pode ser observado no caso da liga Cu-9%Al-6%Ag, que se aproxima do limite de solubilidade. Quando o segundo estágio da precipitação ocorreu, a reação de decomposição $\beta\rightarrow(\alpha+\gamma_1)$ já tinha ocorrido e a presença da fase γ_1 , com uma estrutura aberta cúbica de corpo centrado e um coeficiente de difusão maior do que o da fase α que tem estrutura cúbica de fase centrada, catalisou a reação de precipitação de Ag. Com o aumento do teor de Ag, a reação de precipitação é intensificada e o pico correspondente   deslocado para temperaturas mais baixas, como observado nas figuras 33 a 36. Como resultado, um único pico exotérmico mais intenso é observado, correspondendo a um processo em um único estágio[67].

Figura 32. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-9%Al submetida a têmpera.



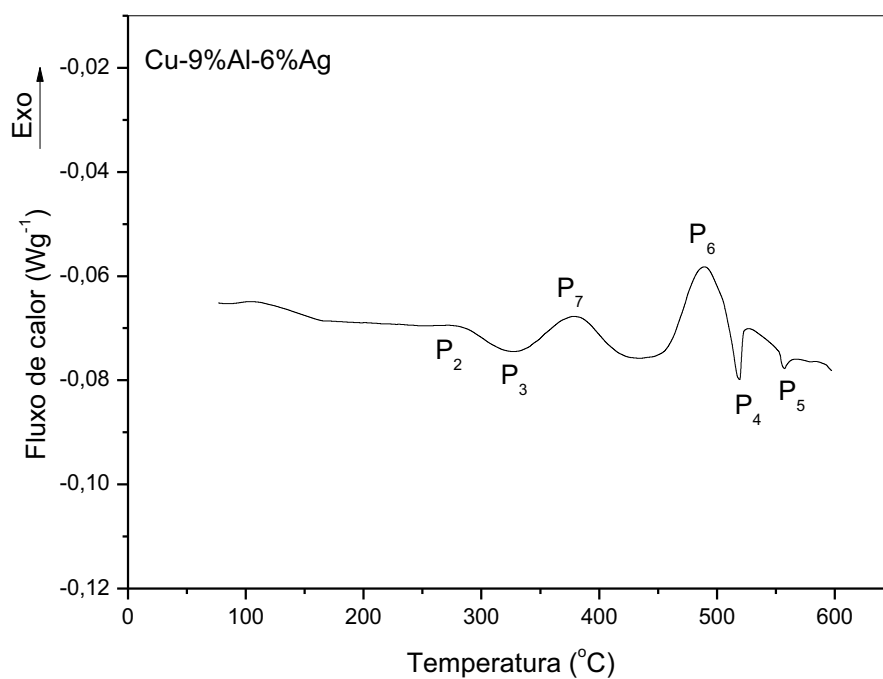
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 33. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-9%Al-4%Ag submetida a têmpera.



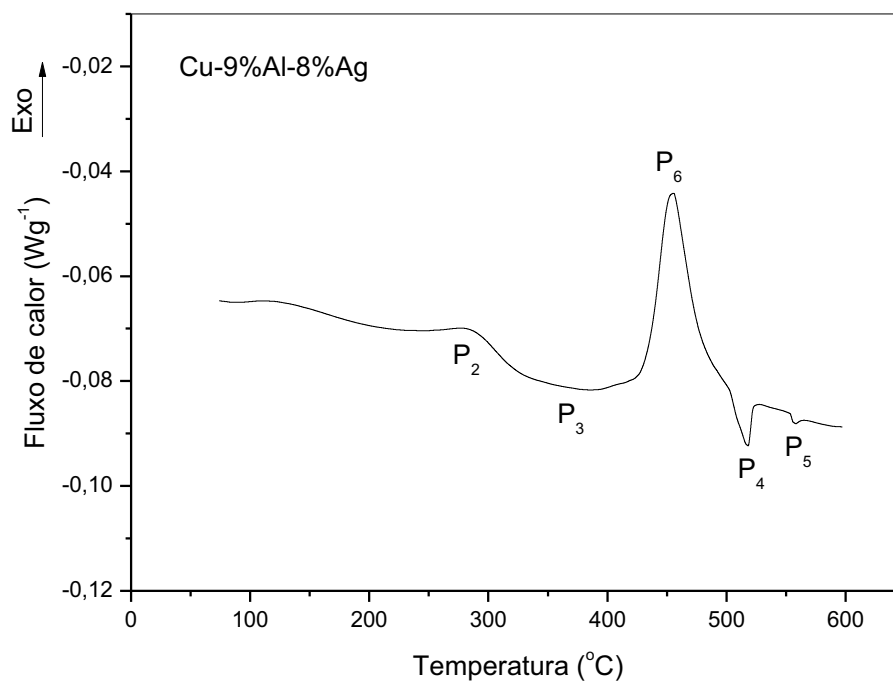
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 34. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-9%Al-6%Ag submetida a têmpera.



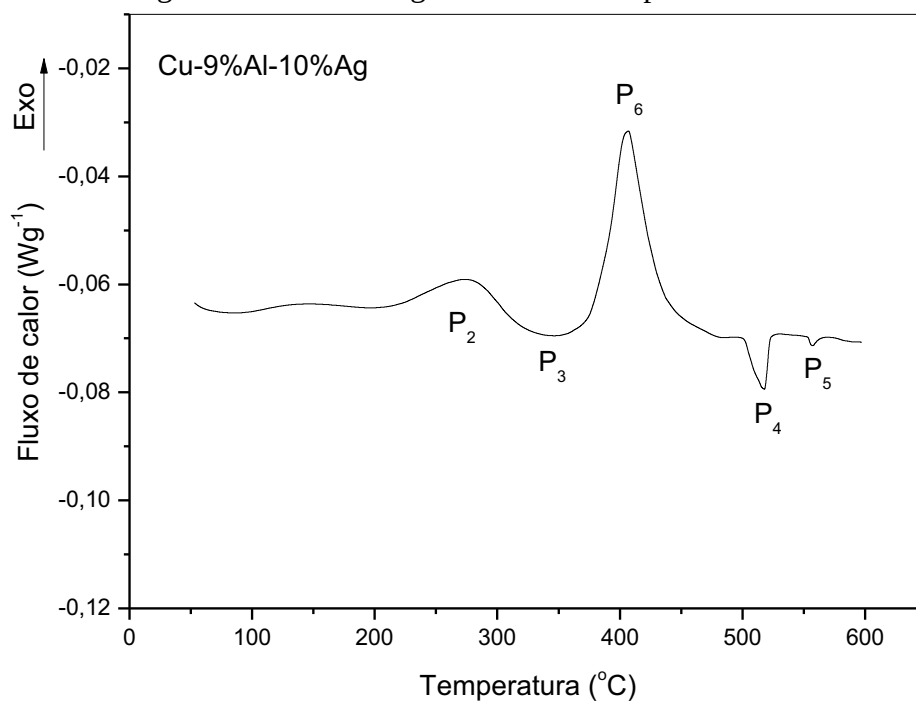
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 35. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-9%Al-8%Ag submetida a têmpera.



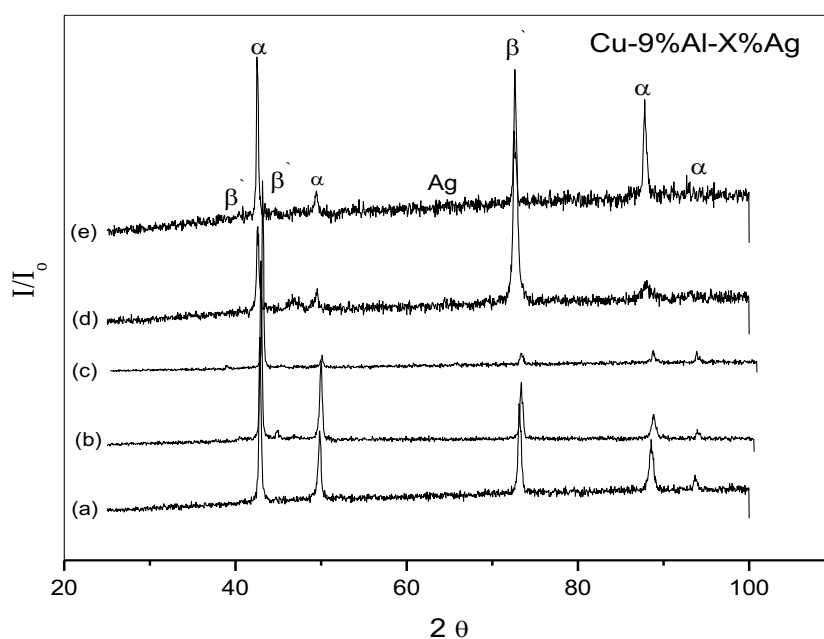
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 36. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-9%Al-10%Ag submetida a têmpera.



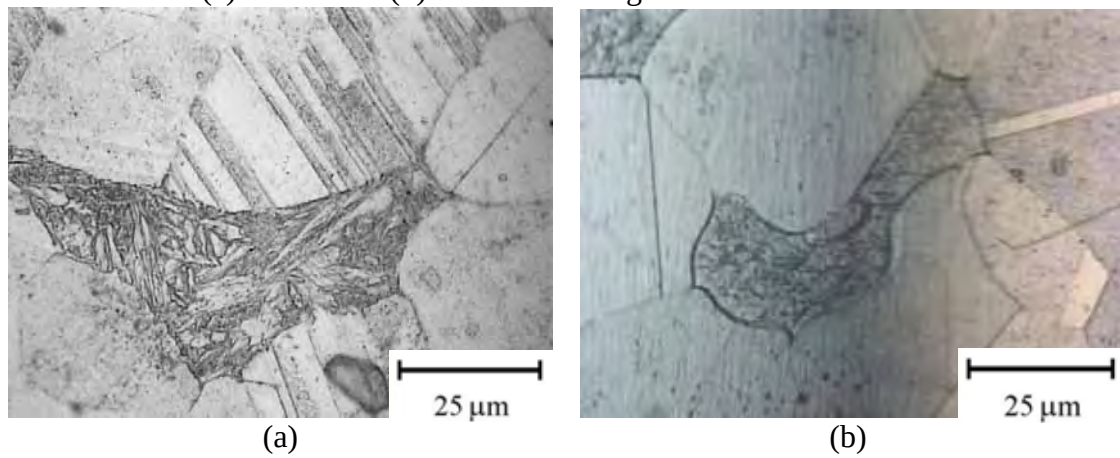
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 37. Difratomogramas de raios X obtidos para as ligas (a) Cu-9%Al, (b) Cu-9%Al-4%Ag, (c) Cu-9%Al-6%Ag, (d) Cu-9%Al-8%Ag e (e) Cu-9%Al-10%Ag, submetidas a têmpera.



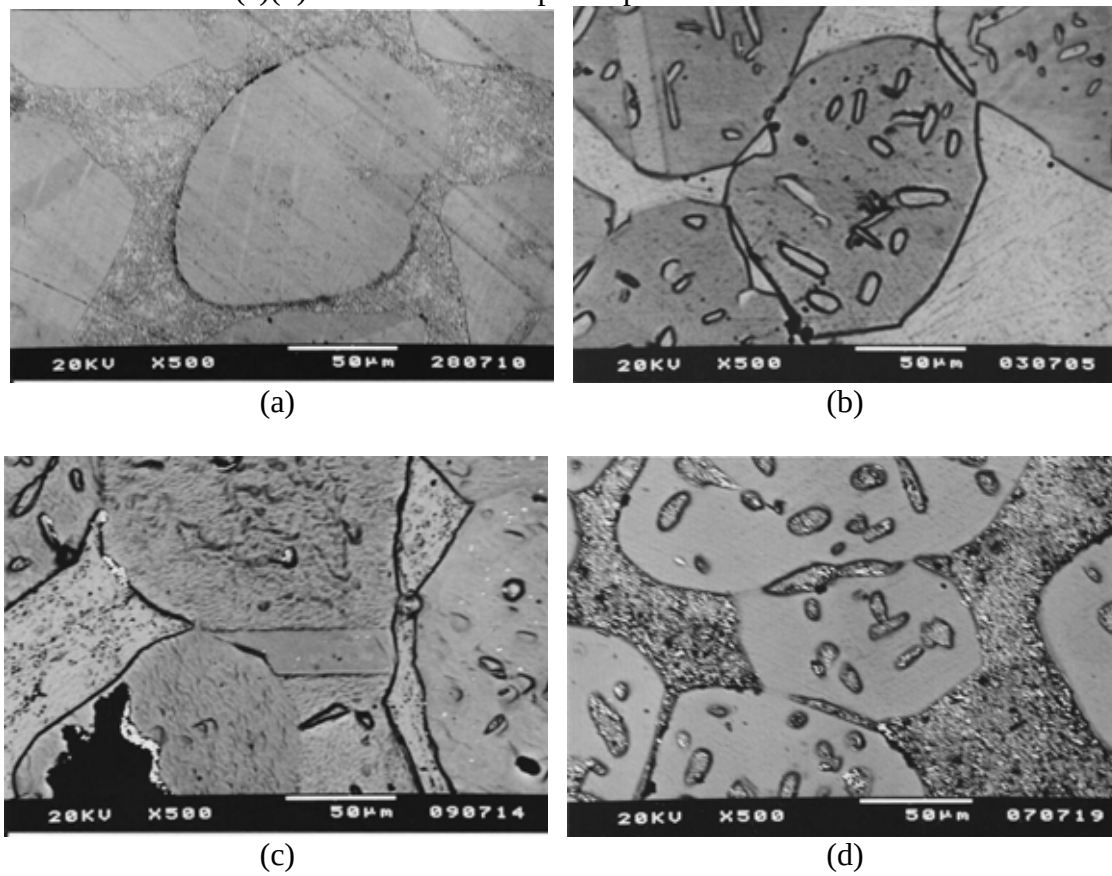
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 38. Micrografias obtidas por microscopia óptica para as amostras das ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 °C.
(a)Cu-9%Al e (b)Cu-9%Al-4%Ag.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 39. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras das ligas Cu-9%Al-6%Ag e Cu-9%Al-10%Ag, respectivamente: (a)(b)submetidas a têmpera a partir de 350 °C e (c)(d) submetidas a têmpera a partir de 450 °C.

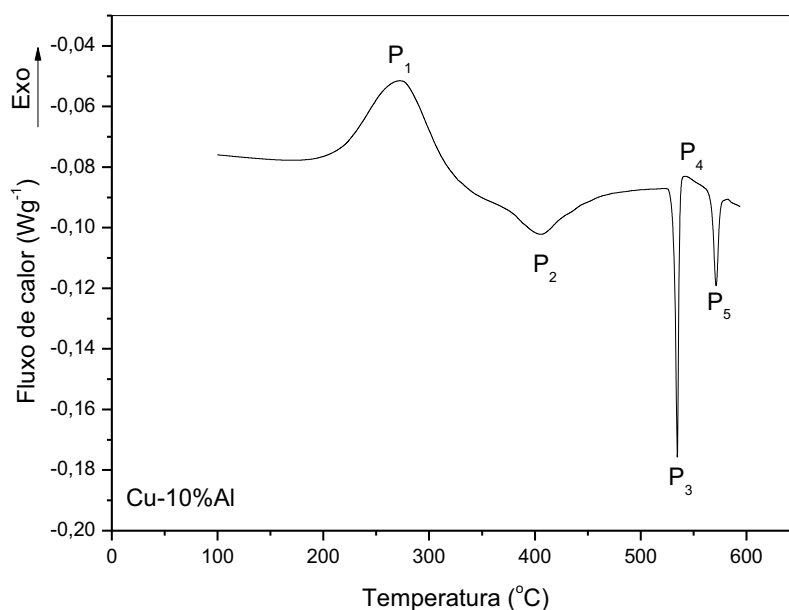


Fonte: Elaborado pelo Autor

As figuras 40 a 44 mostram as curvas DSC obtidas para as ligas Cu-10%Al-X%Ag (X=0, 4, 6, 8 e 10), com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. As amostras foram inicialmente aquecidas a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 120 horas e posteriormente submetidas a têmpera a partir de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nessas curvas pode-se observar a presença de cinco picos. O pico exotérmico P_1 , em torno de $270\text{ }^{\circ}\text{C}$, corresponde ao ordenamento da fase martensítica $\beta' \rightarrow \beta_1'$. O pico endotérmico P_2 , em torno de $380\text{ }^{\circ}\text{C}$, está associado à transformação martensítica reversa $\beta_1' \rightarrow \beta_1$, seguida da reação de decomposição $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ de parte da fase β_1 . O pico endotérmico P_3 , que está em torno de $534\text{ }^{\circ}\text{C}$, é atribuído à transição $\beta_1 \rightarrow \beta$ da parte remanescente da fase β_1 formada na reação de ordenamento da fase martensítica. O pico P_4 , em torno de $541\text{ }^{\circ}\text{C}$, que está relacionado à precipitação da fase α . O pico P_5 , em torno de $570\text{ }^{\circ}\text{C}$, é devido à transformação $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$ [68]. Nas curvas das figuras 41, 42, 43 e 44, foi observado um pico adicional, o pico P_6 , que está relacionado com a formação da fase rica em prata.

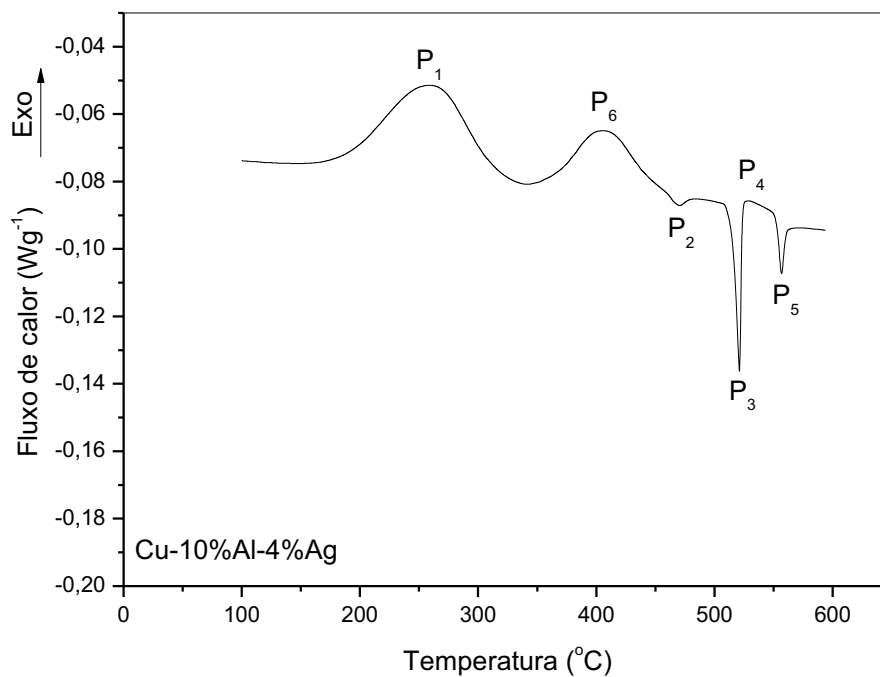
A figura 45 mostra os difratogramas de raios X obtidos para as ligas Cu-10%Al-X%Ag (X=0, 4, 6, 8 e 10), inicialmente submetidas a têmpera a partir de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os difratogramas apresentam reflexões relacionadas à fase martensítica, à fase α e à fase rica em Ag. As micrografias ópticas e eletrônicas das figuras 46 e 47 mostram uma microestrutura característica da fase martensítica β_1' [69].

Figura 40. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-10%Al submetida a têmpera.



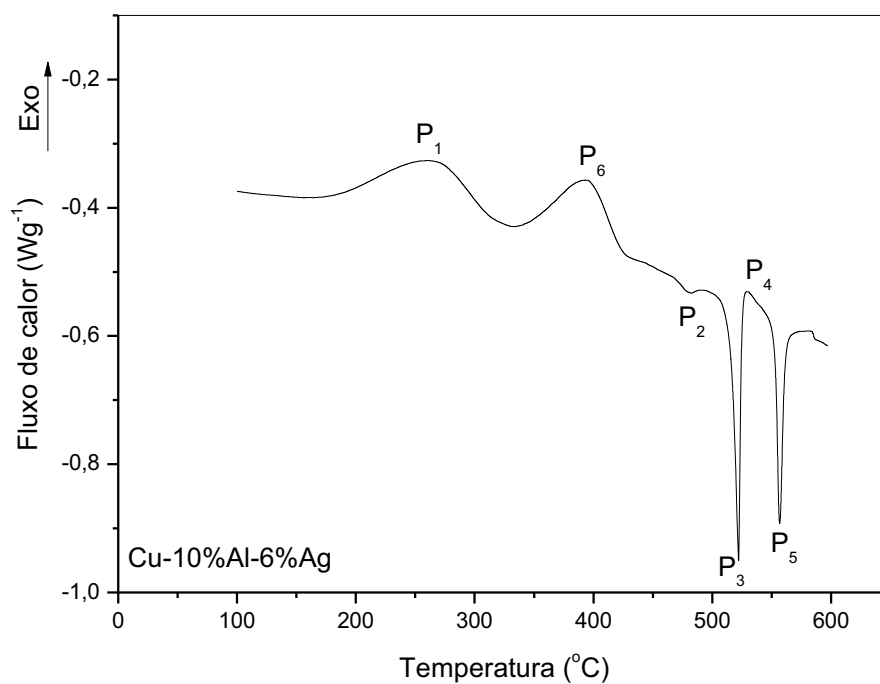
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 41. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-10%Al-4%Ag submetida a têmpera.



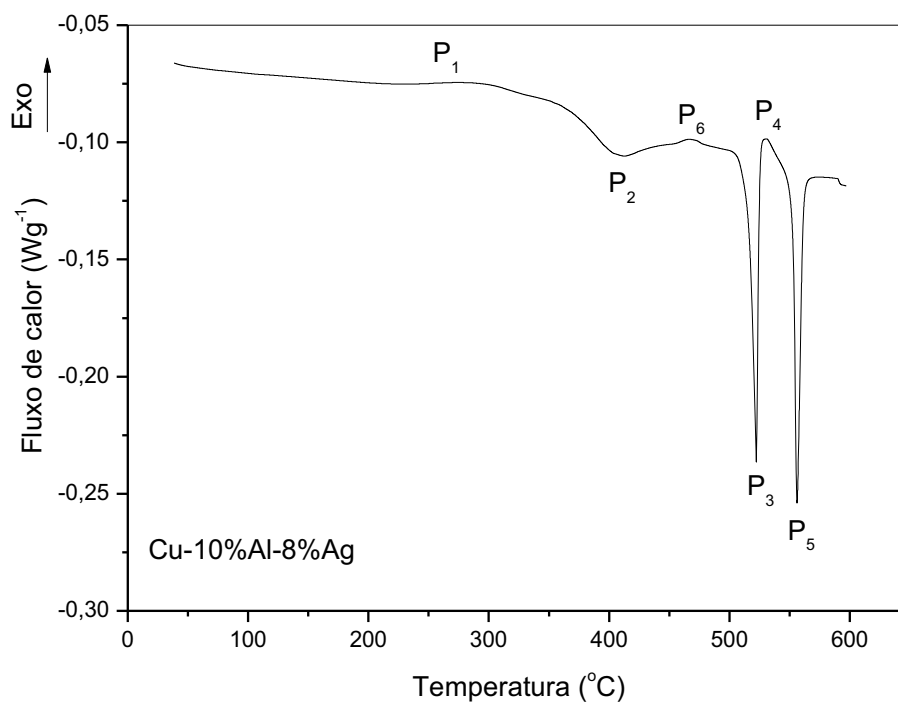
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 42. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-10%Al-6%Ag submetida a têmpera.



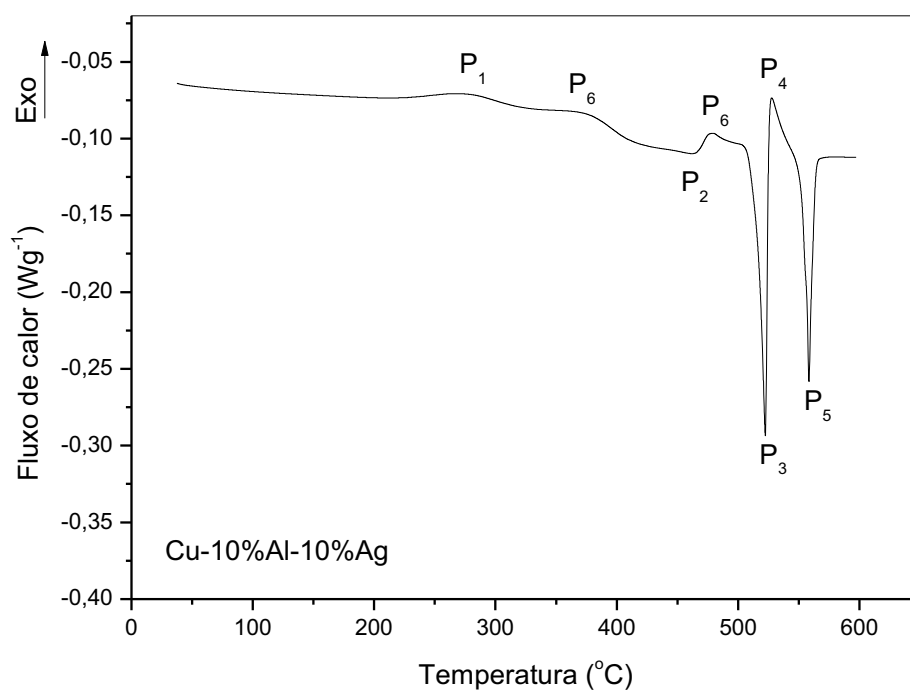
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 43. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-10%Al-8%Ag submetida a têmpera.



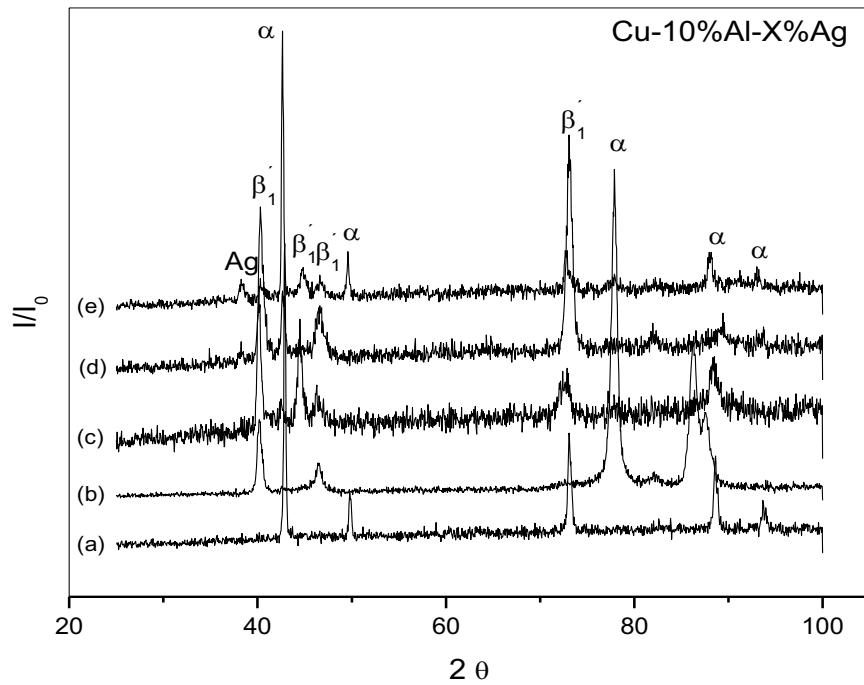
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 44. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-10%Al-10%Ag submetida a têmpera.



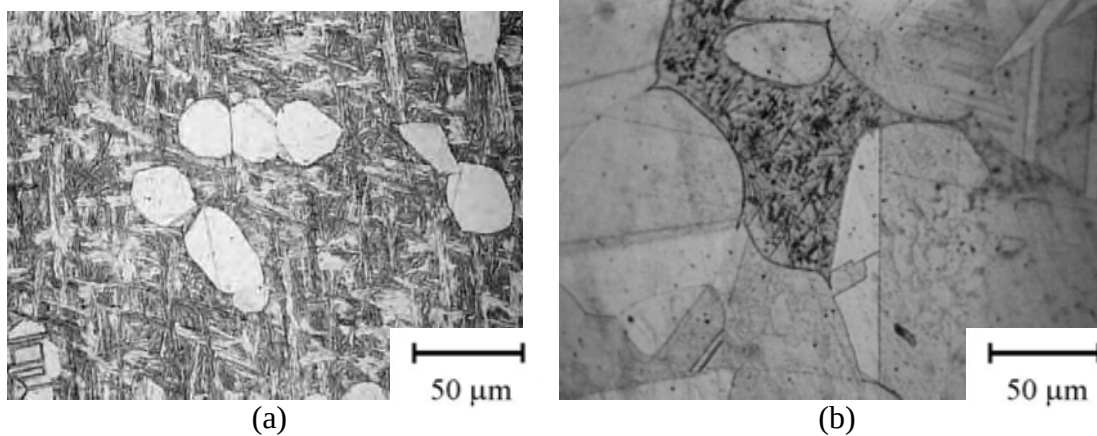
Fonte: Elaborado pelo Autor

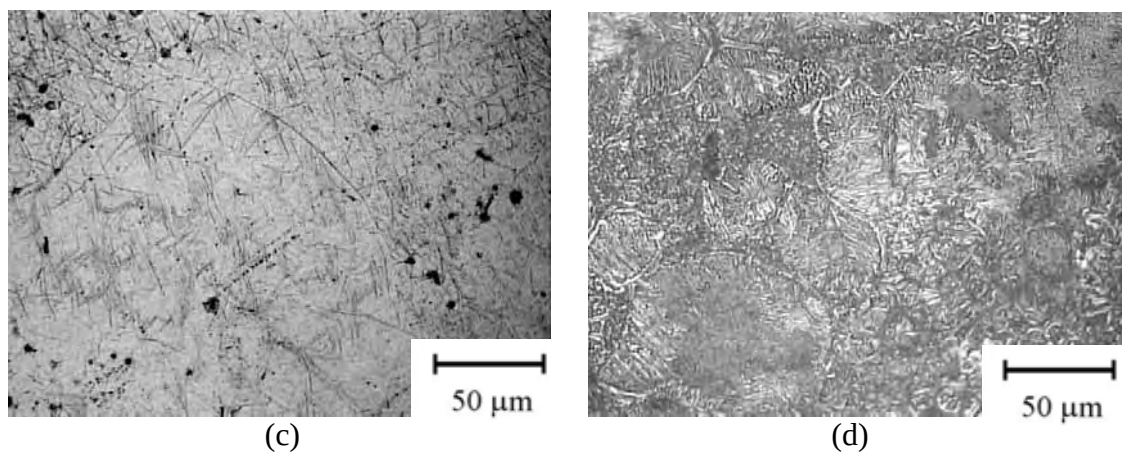
Figura 45. Difratomogramas de raios X obtidos para as ligas (a) Cu-10%Al, (b) Cu-10%Al-4%Ag, (c) Cu-10%Al-6%Ag, (d) Cu-10%Al-8%Ag e (e) Cu-10%Al-10%Ag, submetidas a têmpera.



Fonte: Elaborado pelo Autor

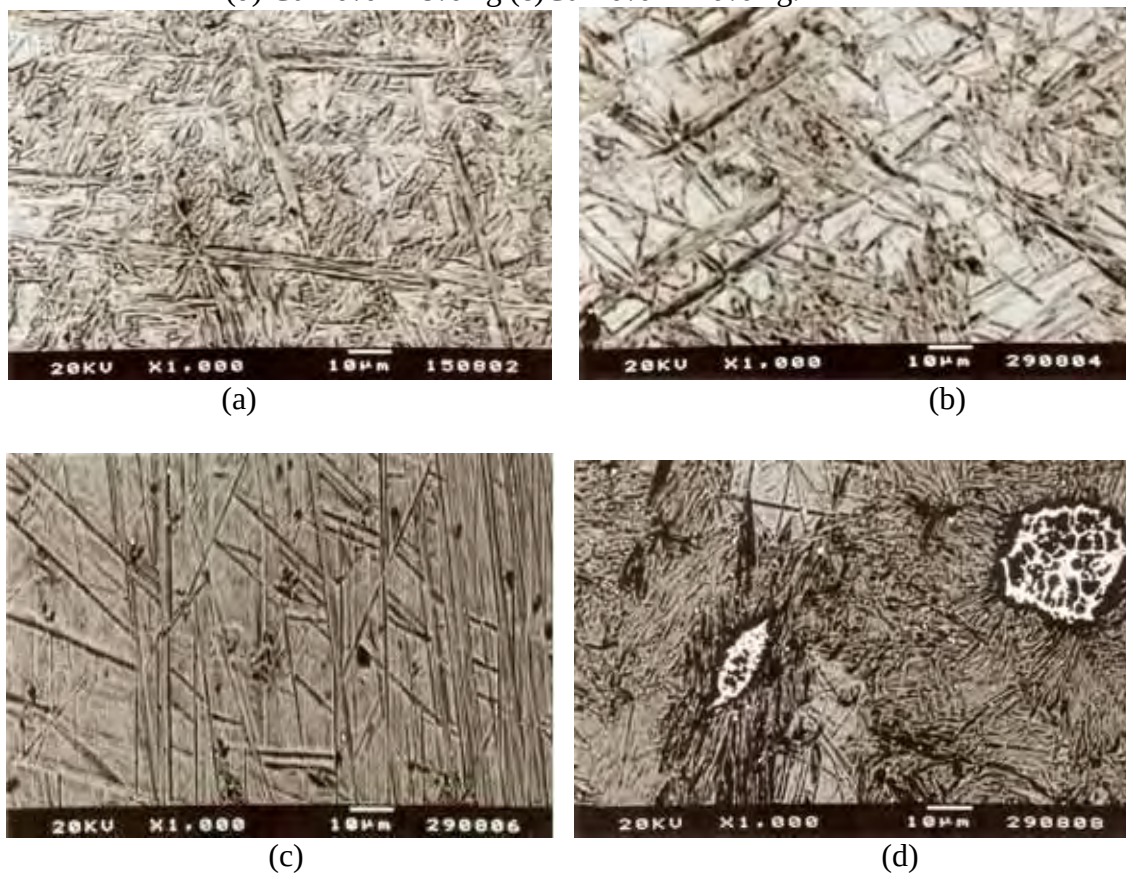
Figura 46. Micrografias obtidas por microscopia óptica para as amostras das ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 °C. (a) Cu-10%Al, (b) Cu-10%Al-4%Ag, (c) Cu-10%Al-8%Ag e (d) Cu-10%Al-10%Ag.

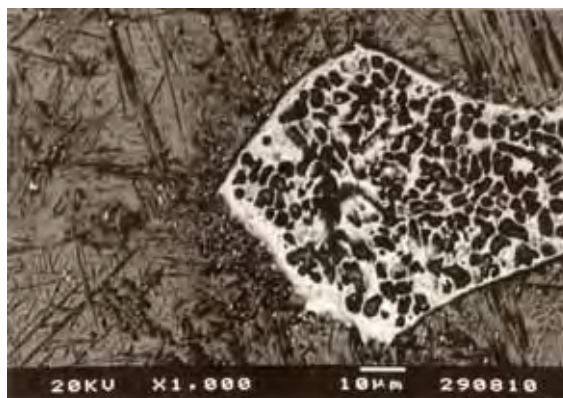




Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 47. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras das ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 °C. (a) Cu-10%Al (b) Cu-10%Al-4%Ag (c) Cu-10%Al-6%Ag (d) Cu-10%Al-8%Ag (e) Cu-10%Al-10%Ag.





(e)

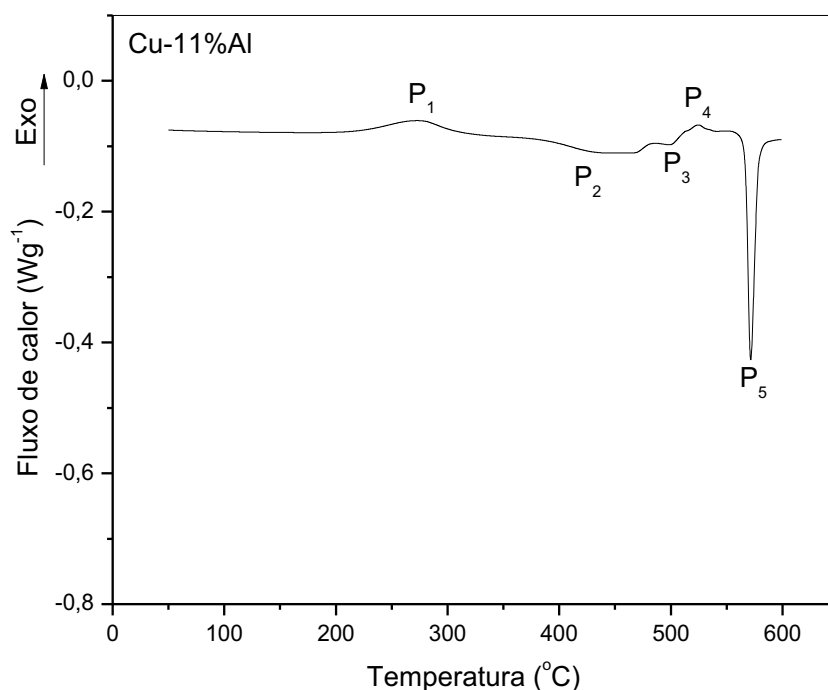
Fonte: Elaborado pelo Autor

As figuras 48 a 52 mostram as curvas DSC obtidas para as ligas Cu-11%Al com adições de 0, 4, 6, 8 e 10%Ag (m/m), com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, em amostras inicialmente submetidas a t $\acute{\text{e}}$ mpera a partir de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nessas curvas pode-se observar a presen $\acute{\text{c}}$ a de quatro picos. O pico P_1 , exot $\acute{\text{e}}$ rmico, detectado em torno de $307\text{ }^{\circ}\text{C}$, que est $\acute{\text{a}}$ relacionado com rea $\acute{\text{c}}$ o de ordenamento da fase martens $\acute{\text{i}}$ tica[70]. O pico P_2 , endot $\acute{\text{e}}$ rmico, em torno de $445\text{ }^{\circ}\text{C}$, est $\acute{\text{a}}$ relacionado $\grave{\text{a}}$ transforma $\acute{\text{o}}$ martens $\acute{\text{i}}$ tica reversa acompanhada da decomposi $\acute{\text{c}}$ o eutet $\acute{o}}$ ide, $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$. O pico P_3 , exot $\acute{\text{e}}$ rmico, em torno de $523\text{ }^{\circ}\text{C}$, est $\acute{\text{a}}$ relacionado $\grave{\text{a}}$ transi $\acute{\text{c}}$ o $\beta_1 \rightarrow \beta$ de parte remanescente da fase β_1 formada a $445\text{ }^{\circ}\text{C}$. O pico P_4 , exot $\acute{\text{e}}$ rmico, a aproximadamente $528\text{ }^{\circ}\text{C}$, est $\acute{\text{a}}$ relacionado com a precipita $\acute{\text{c}}$ o da fase α que antecede a rea $\acute{\text{c}}$ o eutet $\acute{o}}$ ide. O $\acute{\text{u}}$ ltimo pico, P_5 , em torno de $560\text{ }^{\circ}\text{C}$, corresponde $\grave{\text{a}}$ rea $\acute{\text{c}}$ o eutet $\acute{o}}$ ide $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$. Nas figuras 49, 50, 51 e 52 foi observado um pico adicional, o pico P_6 , exot $\acute{\text{e}}$ rmico, em torno de $407\text{ }^{\circ}\text{C}$, que est $\acute{\text{a}}$ relacionado ao processo de precipita $\acute{\text{c}}$ o de Ag dissolvida na matriz e o pico P_1 n $\acute{\text{a}}$ o foi observado.

A figura 53 mostra os difratogramas de raios X obtidos para as ligas com e sem adi $\acute{\text{c}}$ oes de prata, que corresponde ao in $\acute{\text{i}}$ cio da curva DSC das figuras 48 a 52. Nestes difratogramas de raios X $\acute{\text{e}}$ poss $\acute{\text{i}}$ vel observar a presen $\acute{\text{c}}$ a da fase martens $\acute{\text{i}}$ tica e a presen $\acute{\text{c}}$ a da fase rica em prata apenas nas ligas com concentra $\acute{\text{c}}$ oes de prata acima de 6%Ag. As figuras 54 e 55 mostram as micrografias $\acute{o}$ pticas e eletr $\acute{o}$ nicas de varredura, respectivamente, obtidas para as ligas de Cu-11%Al-X%Ag ($X=0, 4, 6$ e 10). $\acute{\text{E}}$ poss $\acute{\text{i}}$ vel notar uma estrutura parecida com placas aciculares na micrografia da figura 55-a, que s $\acute{\text{a}}$ o caracter $\acute{\text{i}}$ sticas da fase martens $\acute{\text{i}}$ tica em ligas de Cu-Al. Com as adi $\acute{\text{c}}$ oes de Ag as microestruturas resultantes v $\acute{\text{a}}$ o sendo modificadas, j $\acute{\text{a}}$ que devem corresponder agora a uma fase martens $\acute{\text{i}}$ tica saturada da fase α e com teor de Al crescente, devido ao

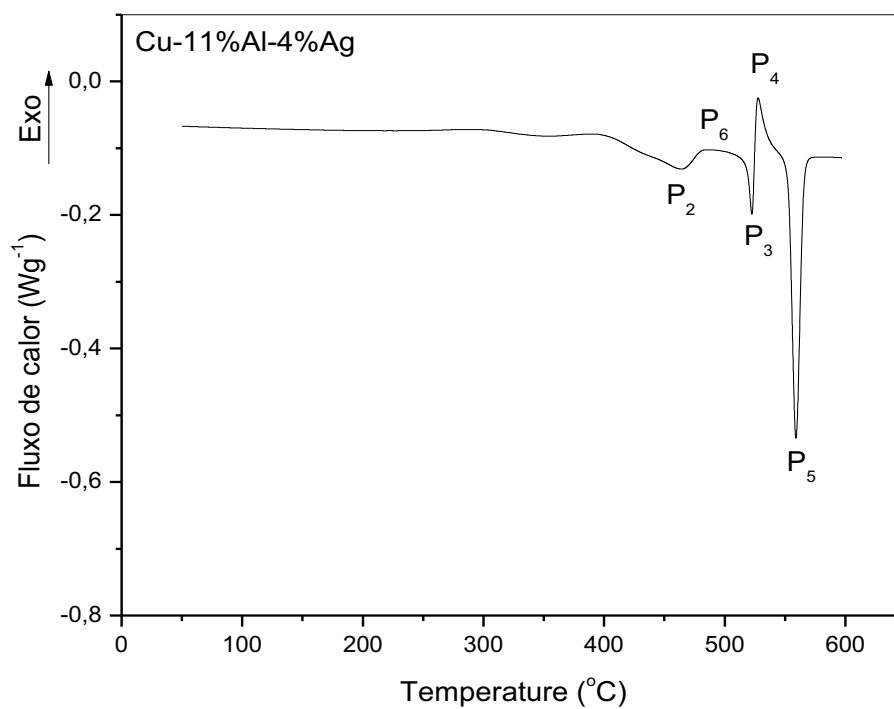
deslocamento da concentração de equilíbrio para teores mais elevados de Al com o aumento na concentração de Ag[71]. Nas microestruturas das ligas contendo 4%Ag (figura 55-b), 6%Ag (figura 55-c) e 10%Ag (figura 55-d) é possível observar a presença de “rosetas” características da fase β_1 mais ordenada. As “rosetas” são formadas quando a liga é mantida isotermicamente no intervalo de temperatura entre 400 e 535 °C antes da têmpera na temperatura ambiente. Essas “rosetas” correspondem a um grande domínio de super-rede cercado por uma matriz de pequenos domínios formados durante a têmpera[72]. No caso das figuras 55-b, 55-c e 55-d esse tratamento prévio não foi realizado da forma prevista para a formação das “rosetas”, mas como a liga foi recozida antes de ser submetida a têmpera, pode ter ocorrido a formação dessa microestrutura durante esses tratamentos térmicos.

Figura 48. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-11%Al submetida a têmpera.



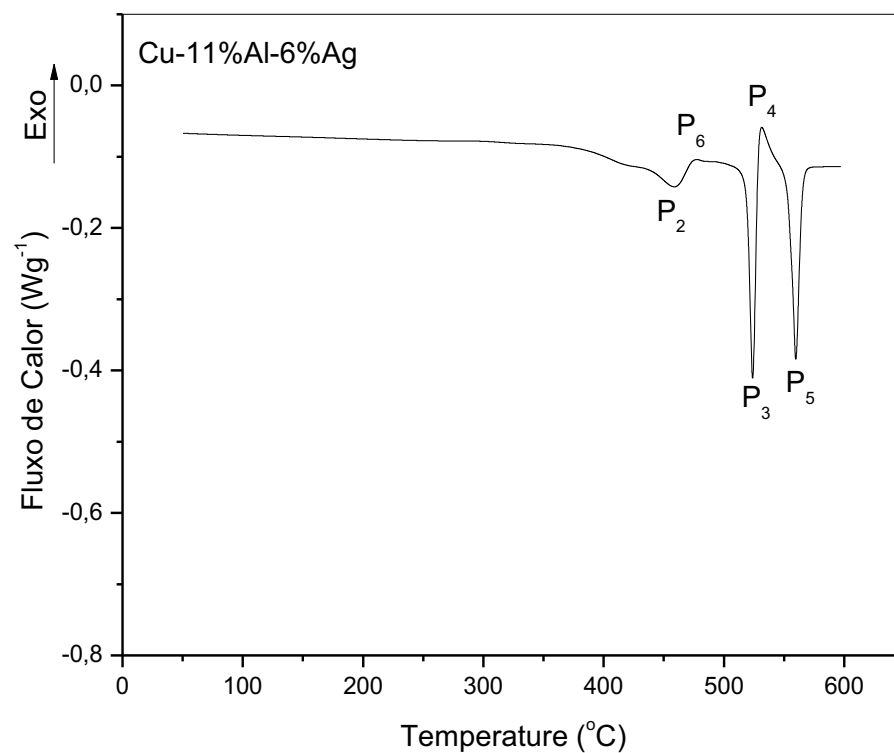
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 49. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-11%Al-4%Ag submetida a têmpera.



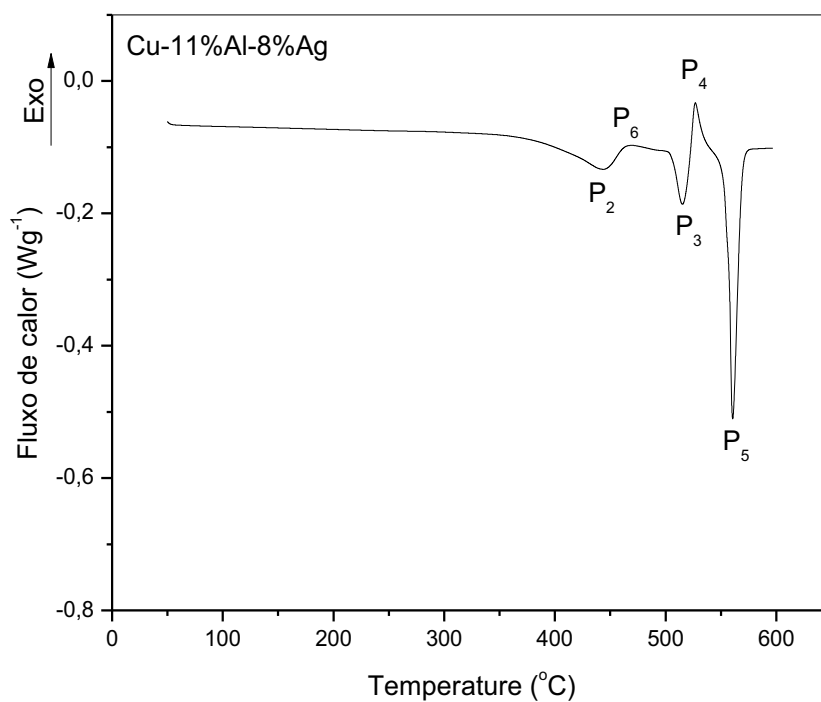
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 50. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-11%Al-6%Ag submetida a têmpera.



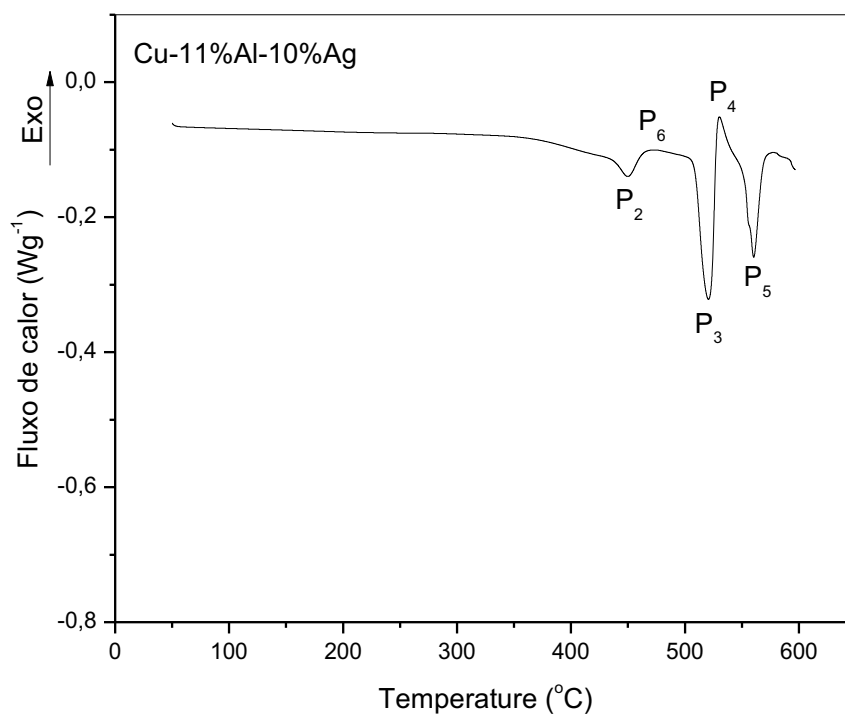
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 51. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-11%Al-8%Ag submetida a têmpera.



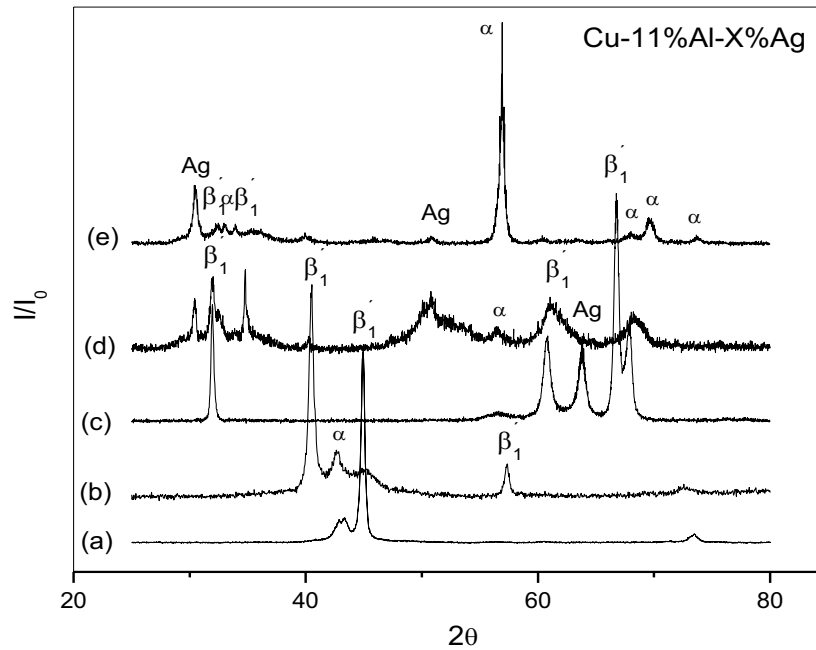
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 52. Curva DSC obtida com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a liga Cu-11%Al-10%Ag submetida a têmpera.



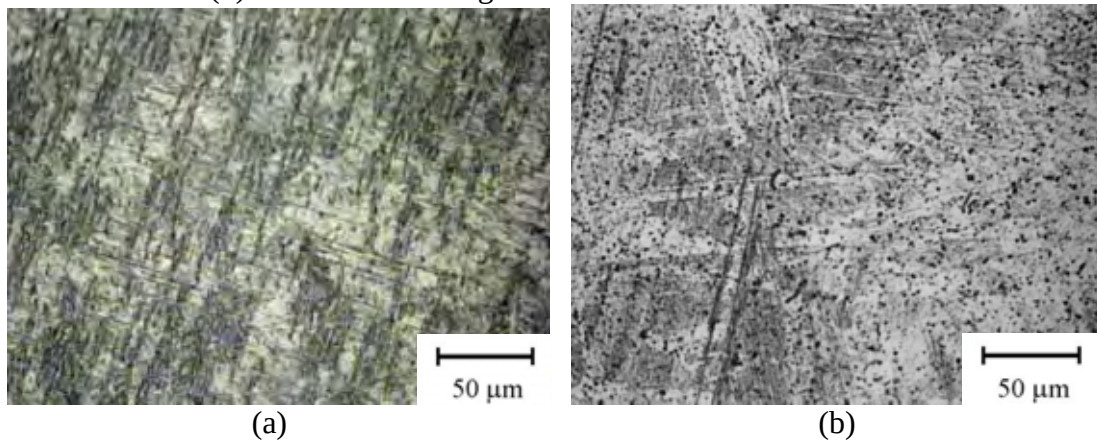
Fonte: Elaborado pelo Autor

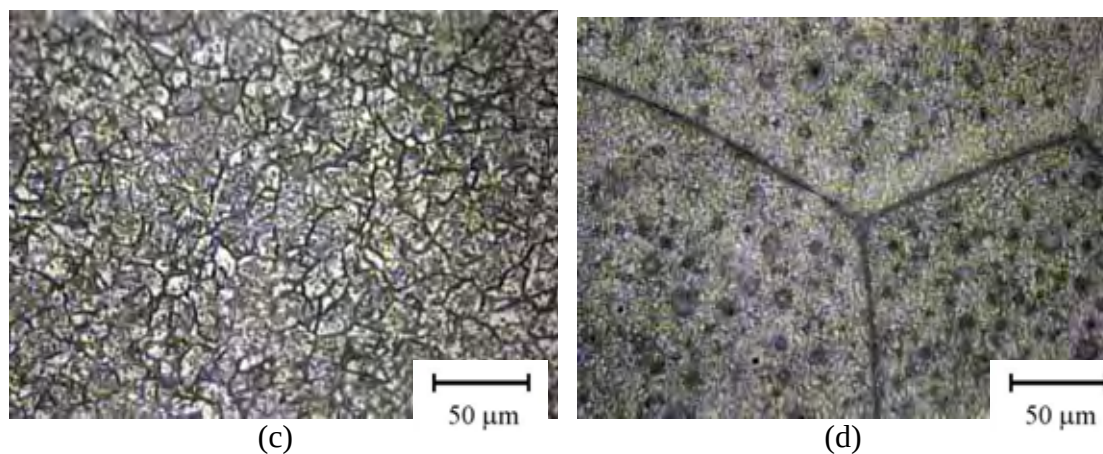
Figura 53. Difratomogramas de raios X obtidos para as ligas (a) Cu-11%Al, b) Cu-11%Al-4%Ag, (c) Cu-11%Al-6%Ag, (d) Cu-11%Al-8%Ag e (e) Cu-11%Al-10%Ag, submetida a têmpera.



Fonte: Elaborado pelo Autor

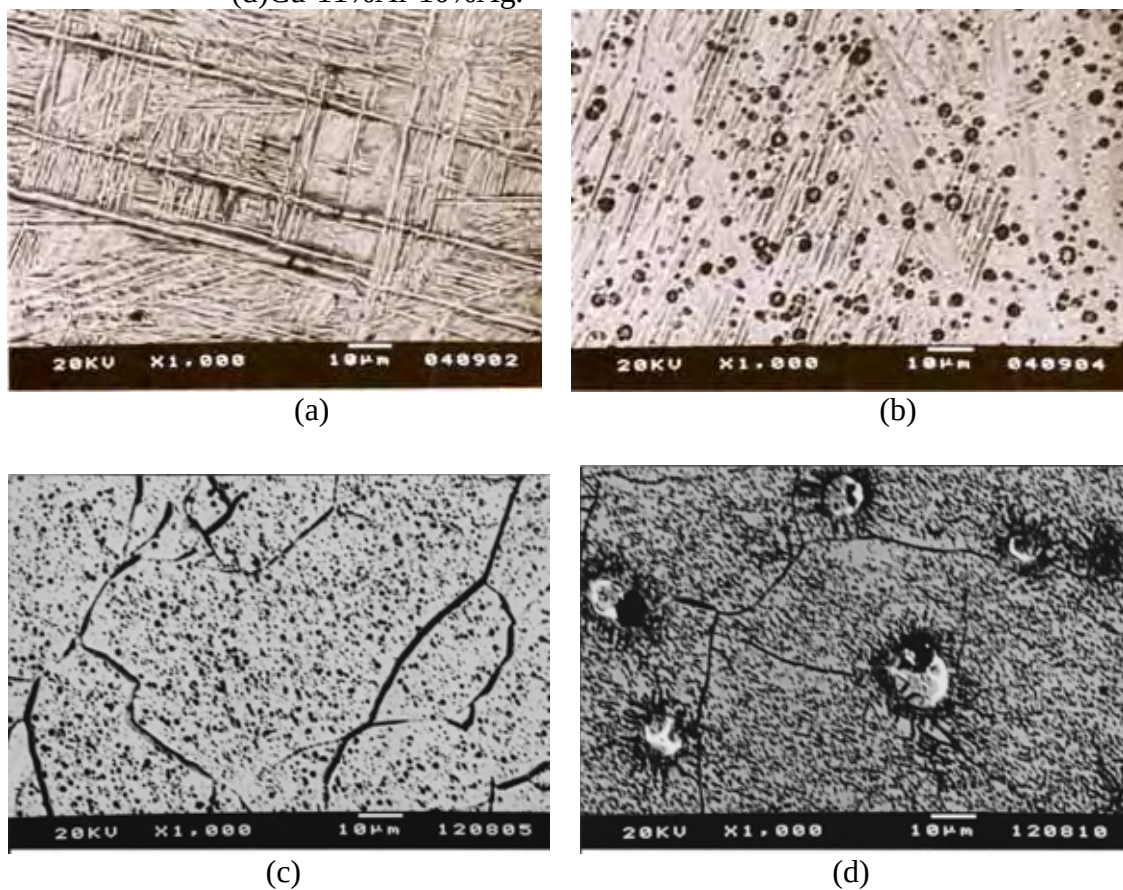
Figura 54. Micrografias obtidas por microscopia óptica para as amostras das ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 °C. (a)Cu-11%Al (b)Cu-11%Al-4%Ag (c)Cu-11%Al-6%Ag (d)Cu-11%Al-10%Ag.





Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 55. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras das ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 °C. (a)Cu-11%Al (b)Cu-11%Al-4%Ag (c)Cu-11%Al-6%Ag (d)Cu-11%Al-10%Ag.

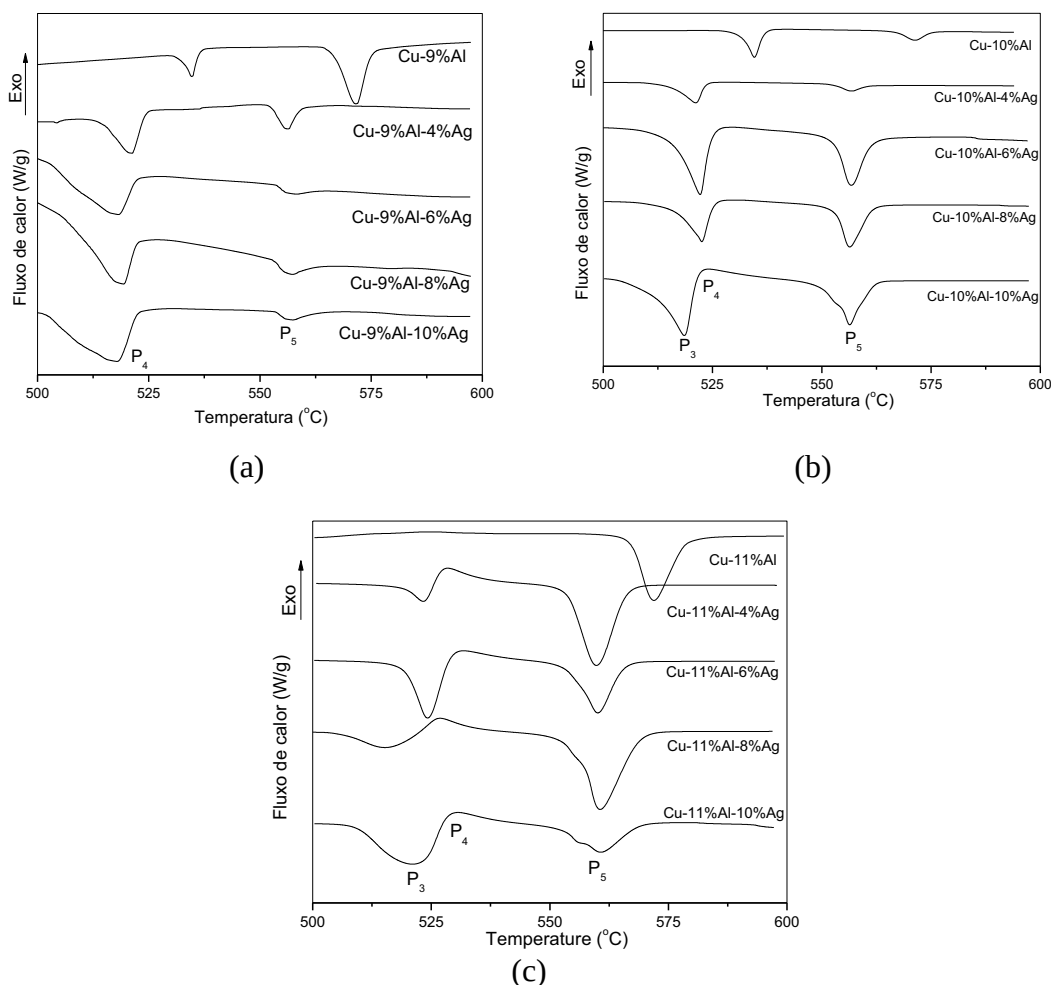


Fonte: Elaborado pelo Autor

Nas curvas da figura 56 podem-se observar a presença do pico endotérmico relacionado à reação $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$, em torno de 578 °C, para todas as ligas estudadas. É possível observar que o esse pico é deslocado para temperaturas mais baixas nas ligas

contendo prata, em relação à amostra sem Ag. A presença da prata deve perturbar a reação de decomposição da fase β_1 , aumentando a fração relativa dessa fase disponível para a reação $\beta_1 \rightarrow \beta$ e, conseqüentemente diminuindo a fração relativa da fase complexa ($\alpha + \gamma_1$) disponível para a formação da fase β .

Figura 56. Porção ampliada das curvas DSC das figuras (a)36-40, (b)44-48 e (c)52-56, no intervalo de temperaturas entre 500 e 600 °C.

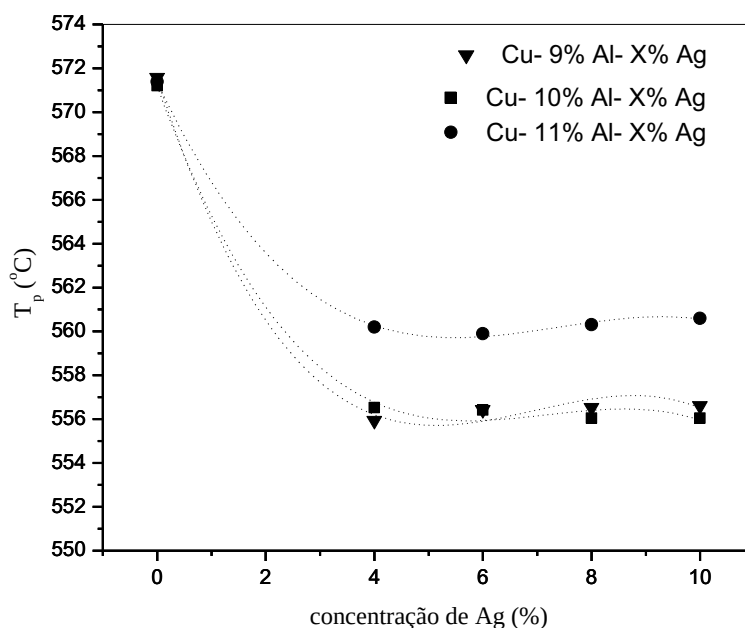


Fonte: Elaborado pelo Autor

As curvas da figura 57 relacionam as temperaturas de pico da transição $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$ e as concentrações de Ag para os grupos de ligas, Cu-9%Al-X%Ag (X = 0, 4, 6, 8 e 10), Cu-10%Al-X%Ag (X = 0, 4, 6, 8 e 10) e Cu-11%Al-X%Ag (X = 0, 4, 6, 8 e 10), submetidas ao recozimento prolongado a partir 850 °C por 120 horas e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 850 °C. Observa-se que a temperatura de pico para essas ligas também caiu com a presença da prata, mas permaneceu praticamente constante com o aumento da concentração de Ag. Como já discutido

anteriormente, esse efeito deve estar relacionado com o aumento no número de pares de interação (Cu-Ag e Al-Ag) introduzido pela presença da prata, o que deve alterar a entropia do sistema.

Figura 57. Gráfico da temperatura de pico da transição $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$ em função das concentrações de Ag para todas as ligas estudadas. A linha pontilhada foi usada para ajudar na visualização.



Fonte: Elaborado pelo Autor

4.3. Estudo cinético não-isotérmico em amostras submetidas a um recozimento prolongado.

Um estudo cinético não-isotérmico utilizando medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e aplicando os métodos de Kissinger e Ozawa foi realizado para estimar os valores das energias de ativação para a reação eutetóide reversa, $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$, nas ligas Cu-9%Al-X%Ag (X = 0, 4, 6, 8 e 10), Cu-10%Al-X%Ag (X = 0, 4, 6, 8 e 10) e Cu-11%Al-X%Ag (X = 0, 4, 6, 8 e 10), recozidas.

As figuras 58 a 62, 65 a 69 e 72 a 76 mostram as curvas obtidas para as ligas estudadas, em várias razões de aquecimento. O pico em torno de 560 °C está associado à reação eutetóide reversa $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$. Nessas figuras observa-se ainda que este pico

fica melhor definido com razão de aquecimento elevada e é deslocado para temperaturas mais altas, o que caracteriza uma reação controlada por difusão.

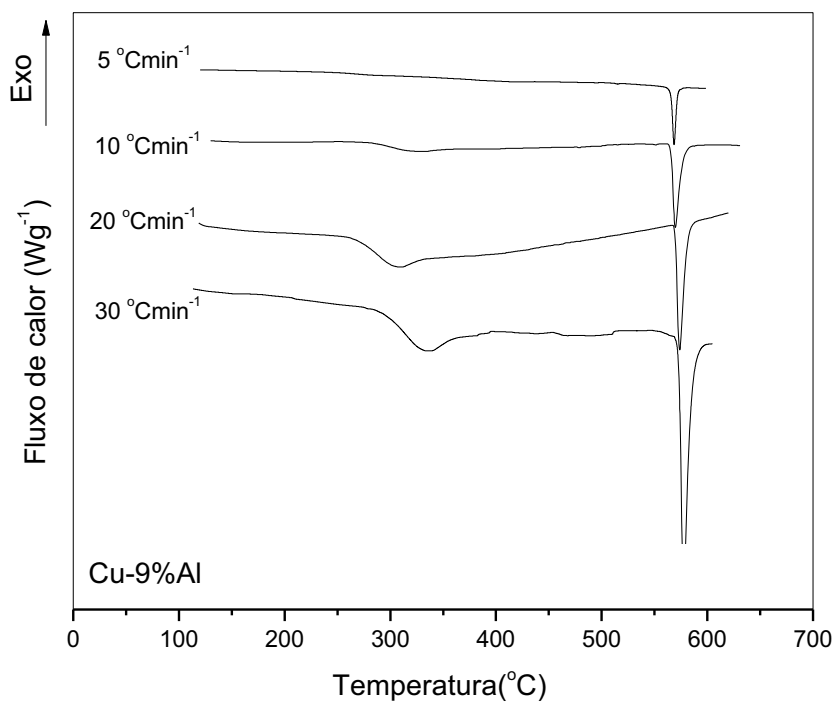
Nos processos que são governados pela cinética da reação, um aumento na razão de aquecimento faz com que os picos ocorram em temperaturas cada vez mais elevadas, sendo um exemplo deste caso a formação ou dissolução de partículas em fases precipitadas[73,74]. Por outro lado, alguns picos não mudam de forma significativa com variações na razão de aquecimento e as reações a eles associadas ocorrem na mesma temperatura independentemente da razão de aquecimento ou de resfriamento imposta ao sistema. Estas reações são dominadas pela sua temperatura termodinâmica de equilíbrio[75].

A energia de ativação (E_a) de uma transformação pode ser obtida, pelo método não-isotérmico, por medidas de temperatura T_p , no ponto máximo da velocidade da reação, enquanto a razão de aquecimento ϕ permanece constante. Em um ensaio de DSC, o máximo da velocidade coincide com o pico da curva obtida experimentalmente. Medindo-se a temperatura de pico em várias razões de aquecimento e determinado o coeficiente angular do gráfico de $\ln \phi$ em função do inverso da temperatura de pico (método de Ozawa) e de $\ln (\phi/T_p^2)$ em função do inverso da temperatura de pico (método de Kissinger) é possível calcular a energia de ativação para a reação relacionada com o evento térmico[76].

As figuras 63-64, 70-71 e 77-78 mostram os gráficos ajustados para o cálculo da energia de ativação utilizando os métodos de Kissinger e de Ozawa para as ligas recozidas, respectivamente. Nas tabelas 1, 2 e 3 estão mostrados os valores de E_a obtidos através desses dois métodos.

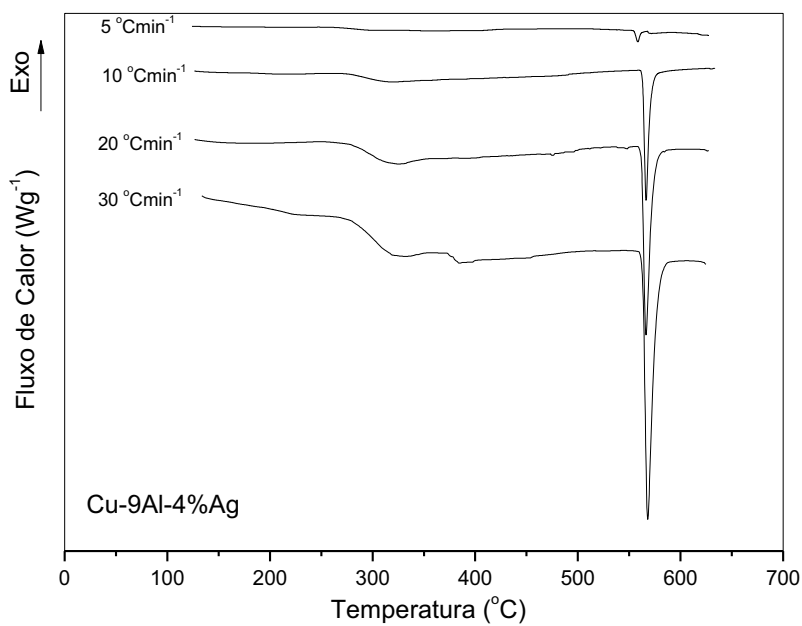
Os valores das energias de ativação obtidos para a reação eutetóide reversa nas ligas estudadas foram em torno de 700 a 955 kJmol⁻¹. Nota-se que os valores obtidos pelos dois métodos distintos foram bastante semelhantes e próximos daqueles encontrados na literatura para a reação eutetóide nas ligas Cu-12,4%Al (m/m) ($E_a = 650 \pm 50 \text{ kJmol}^{-1}$) e Cu-14,4%Zn-8,4%Al (m/m) ($E_a = 800 \pm 50 \text{ kJmol}^{-1}$)[4].

Figura 58 - Curva DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-9%Al, recozida.



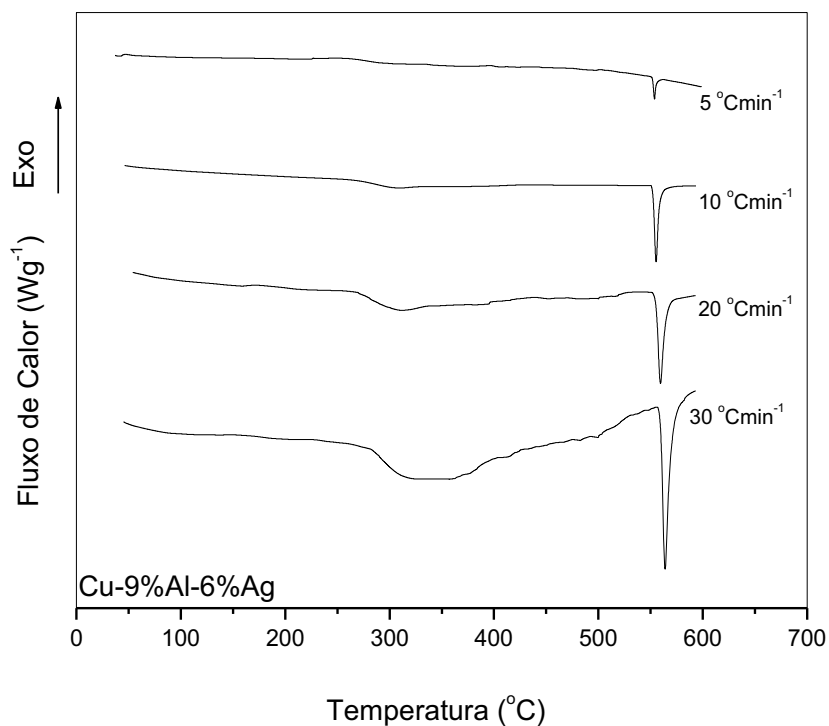
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 59 - Curva DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-9%Al-4%Ag, recozida.



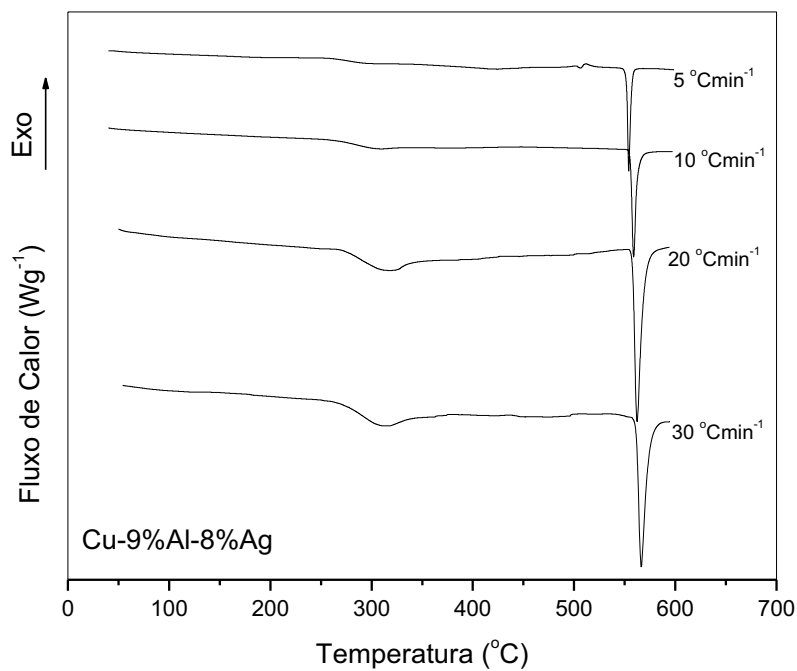
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 60 - Curva DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-9%Al-6%Ag, recozida.



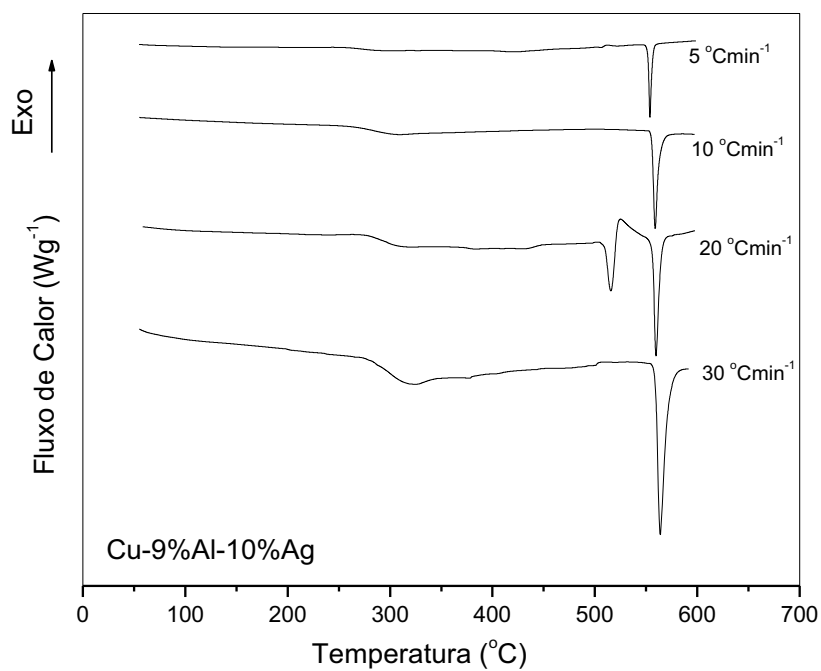
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 61 - Curva DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-9%Al-8%Ag, recozida.



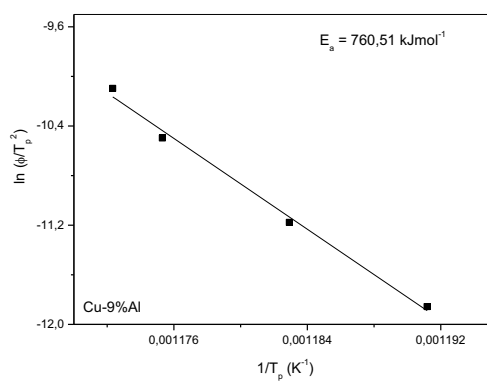
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 62 - Curva DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-9%Al-10%Ag, recozida.

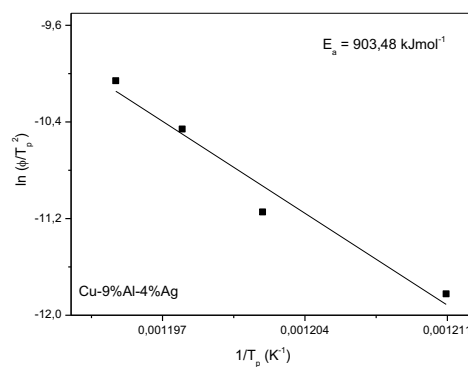


Fonte: Elaborado pelo Autor

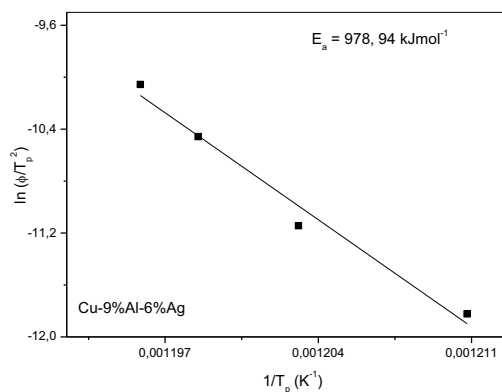
Figura 63 – Gráficos ajustados para o cálculo da energia de ativação utilizando o método de Kissinger para as ligas recozidas: (a) Cu-9%Al, (b) Cu-9%Al-4%Ag, (c) Cu-9%Al-6%Ag (d) Cu-9%Al-8%Ag (e) Cu-9%Al-10%Ag.



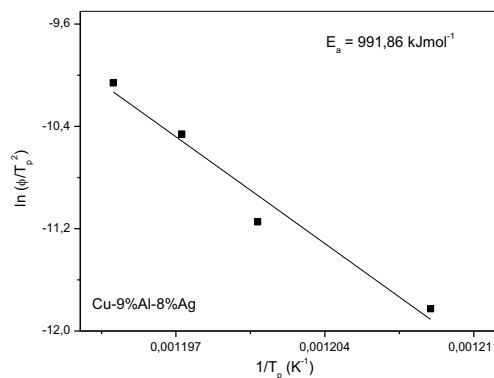
(a)



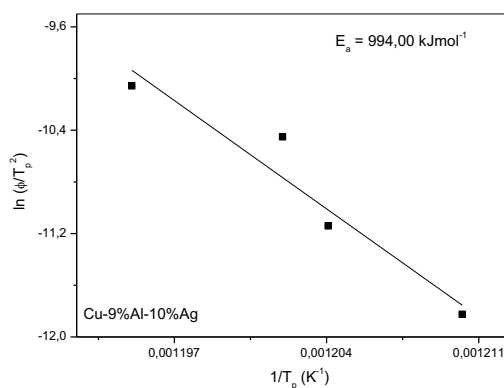
(b)



(c)



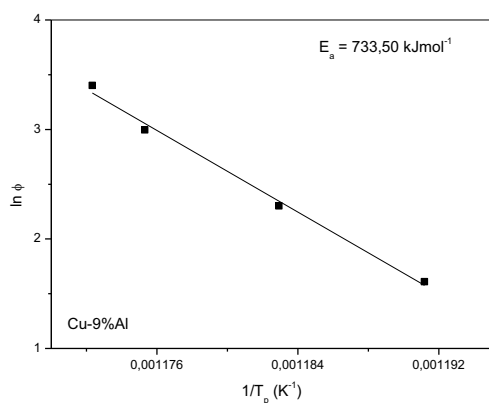
(d)



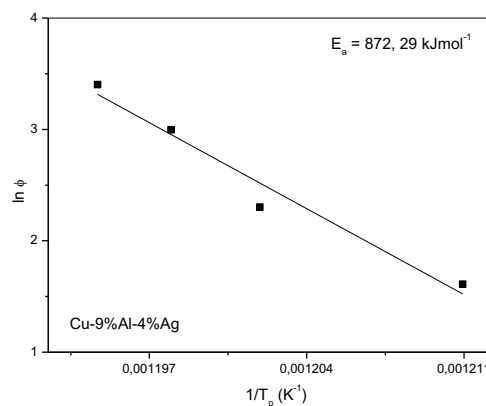
(e)

Fonte: Elaborado pelo Autor

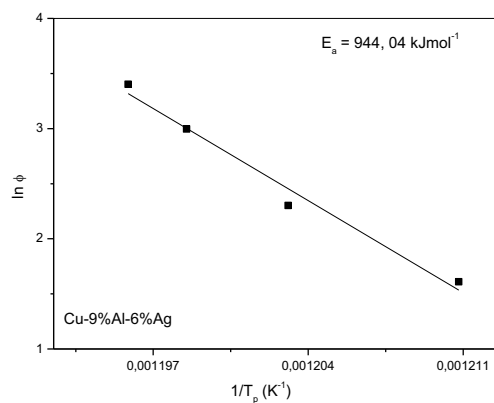
Figura 64 – Gráficos ajustados para o cálculo da energia de ativação utilizando o método de Ozawa para as ligas recozidas: (a) Cu-9%Al, (b) Cu-9%Al-4%Ag, (c) Cu-9%Al-6%Ag (d) Cu-9%Al-8%Ag (e) Cu-9%Al-10%Ag.



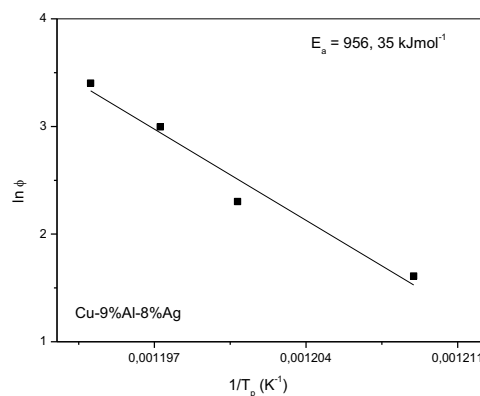
(a)



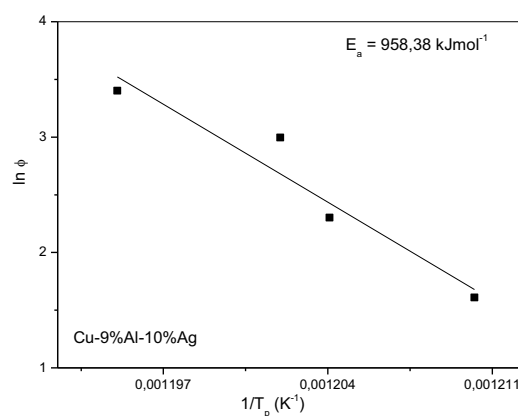
(b)



(c)



(d)



(e)

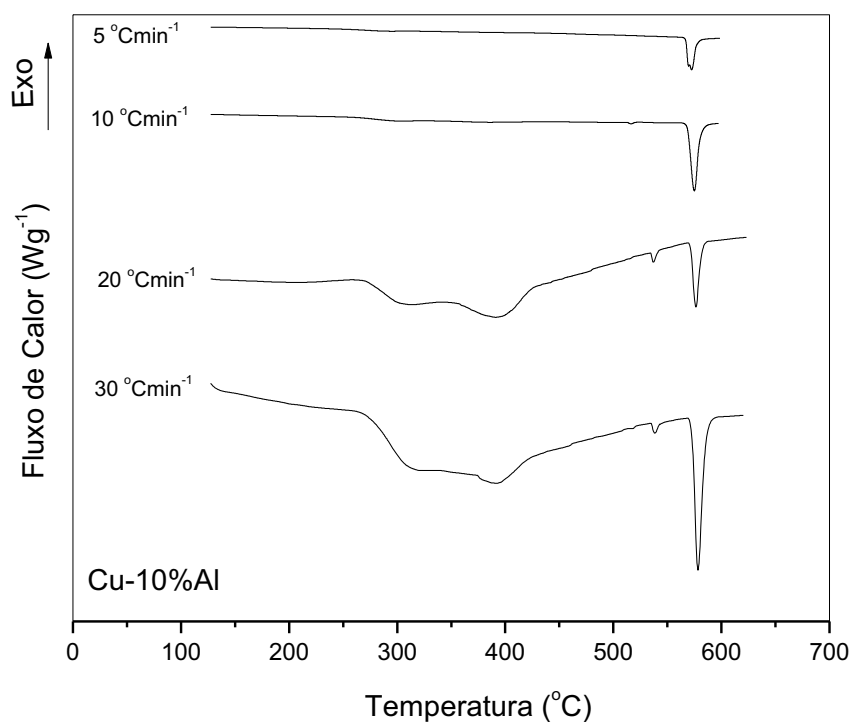
Fonte: Elaborado pelo Autor

Tabela 1 – Valores da energia de ativação para as ligas Cu-9%Al-X%Ag (X= 0, 4, 6, 8 e 10) obtidos através dos Métodos de Ozawa e de Kissinger, para as ligas submetidas a recozimento.

	Método de Ozawa	Método de Kissinger
	E_a (kJmol⁻¹)	E_a (kJmol⁻¹)
<i>Cu-9%Al</i>	733	760
<i>Cu-9%Al-4%Ag</i>	872	903
<i>Cu-9%Al-6%Ag</i>	944	979
<i>Cu-9%Al-8%Ag</i>	956	992
<i>Cu-9%Al-10%Ag</i>	958	994

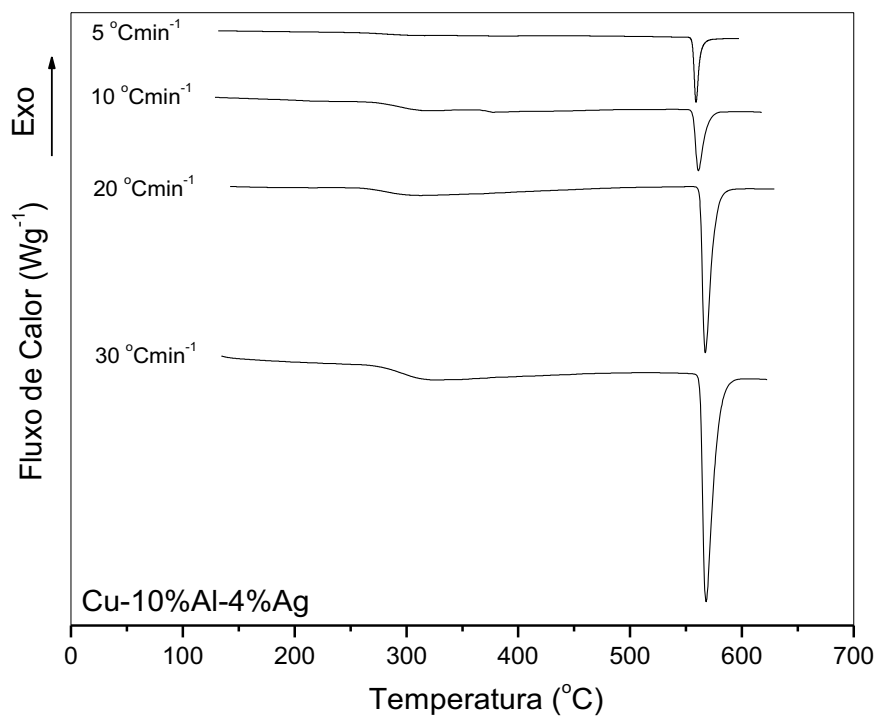
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 65 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-10%Al, recozida.



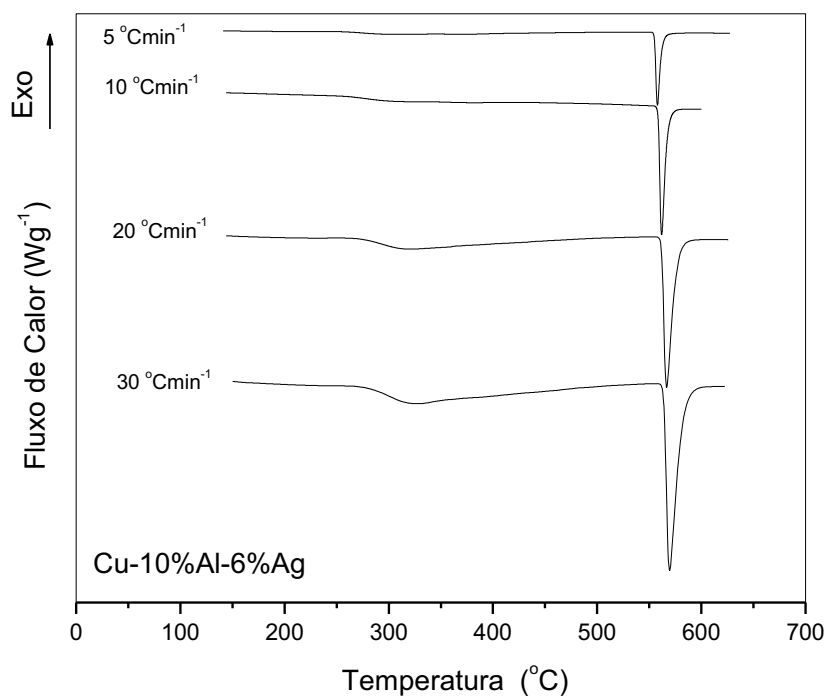
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 66 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-10%Al-4%Ag, recozida.



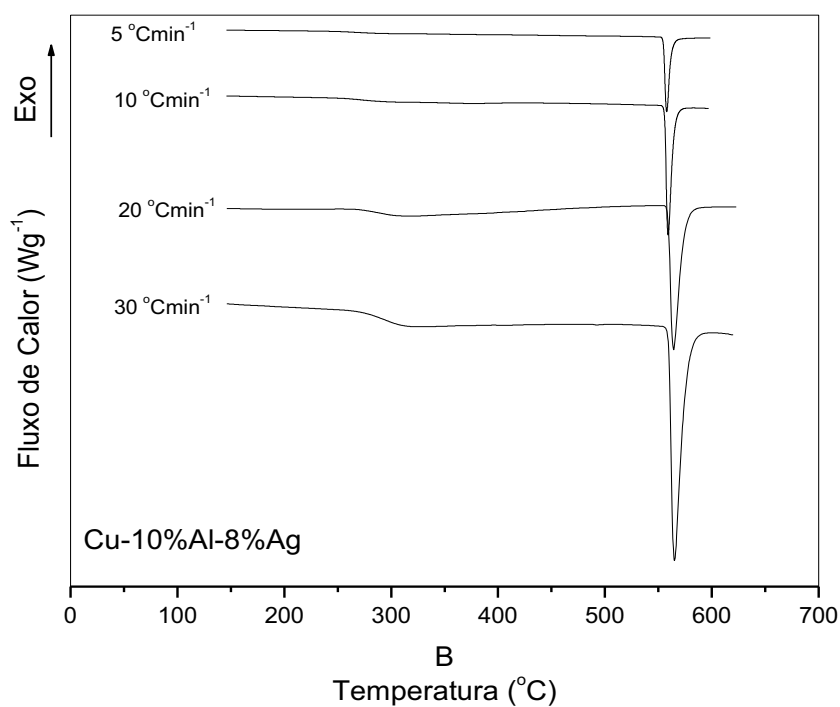
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 67 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-10%Al-6%Ag, recozida.



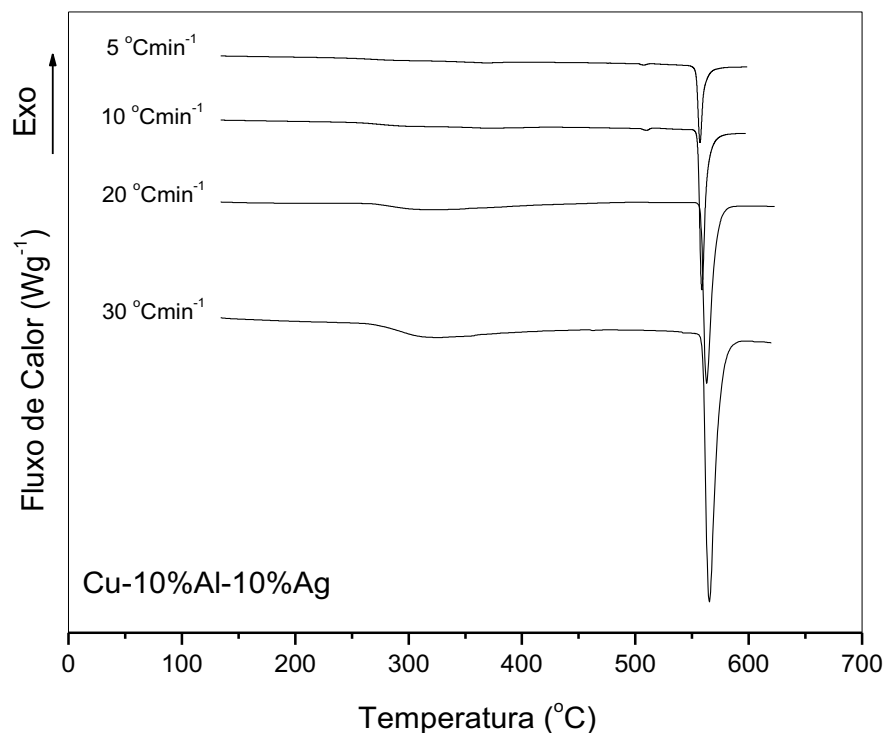
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 68 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-10%Al-8%Ag, recozida.



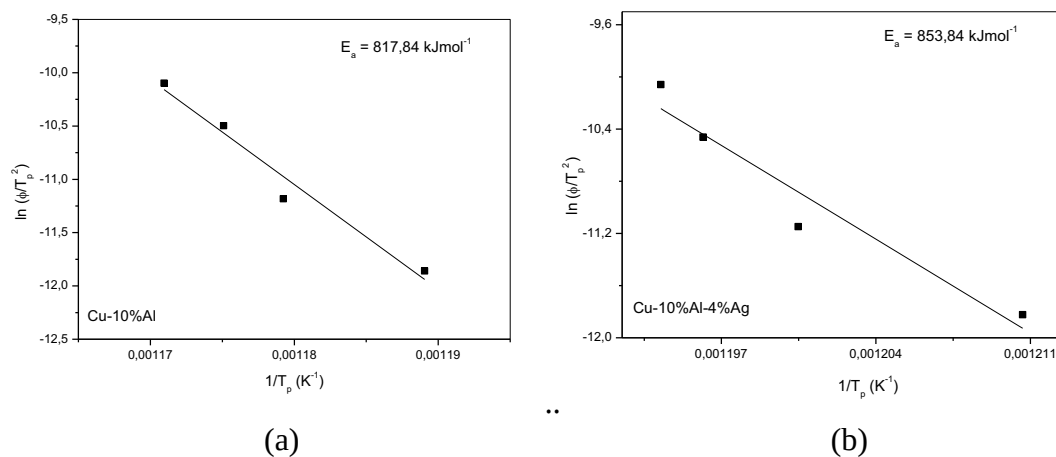
Fonte: Elaborado pelo Autor

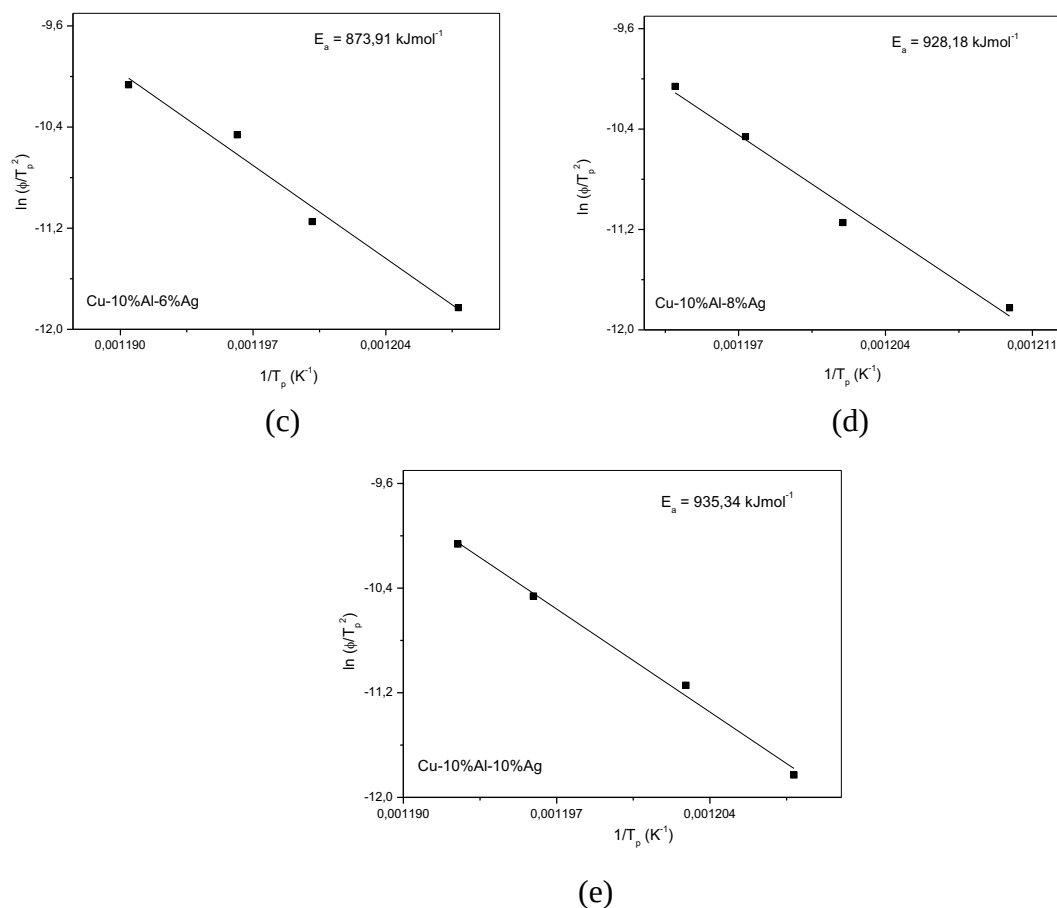
Figura 69 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-10%Al-10%Ag, recozida.



Fonte: Elaborado pelo Autor

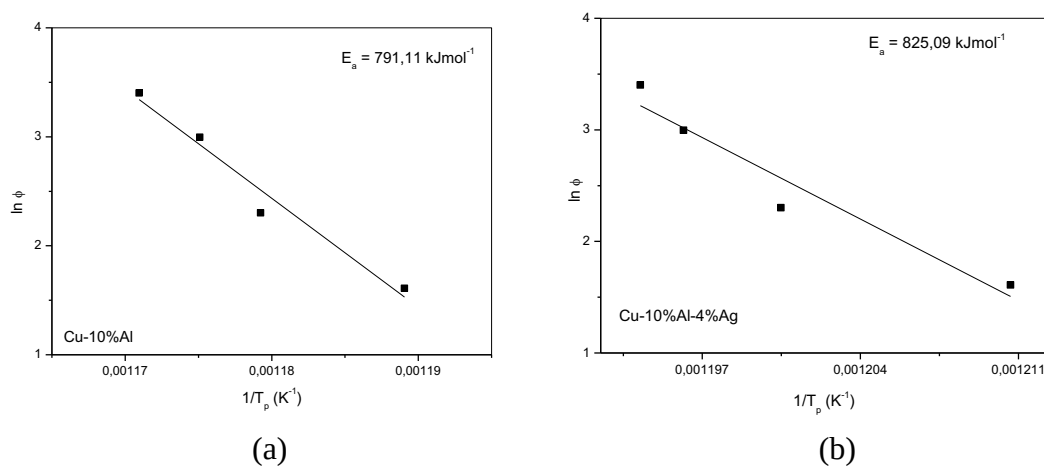
Figura 70 – Gráficos ajustados para o cálculo da energia de ativação utilizando o método de Kissinger para as ligas recozidas: (a) Cu-10%Al, (b) Cu-10%Al-4%Ag, (c) Cu-10%Al-6%Ag (d) Cu-10%Al-8%Ag (e) Cu-10%Al-10%Ag.

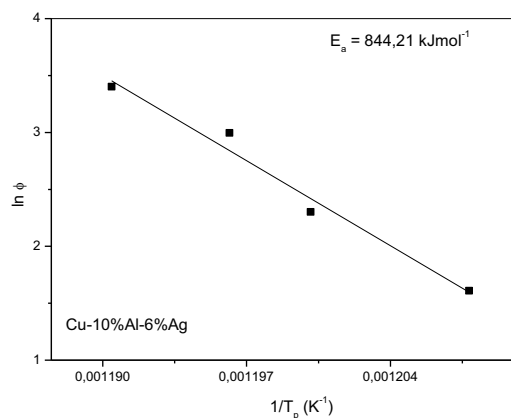




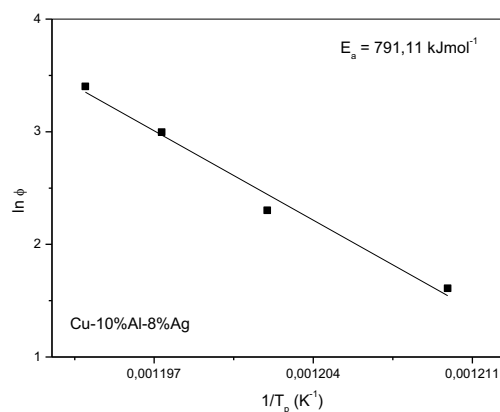
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 71 – Gráficos ajustados para o cálculo da energia de ativação utilizando o método de Ozawa para as ligas recozidas: (a) Cu-10%Al, (b) Cu-10%Al-4%Ag, (c) Cu-10%Al-6%Ag (d) Cu-10%Al-8%Ag (e) Cu-10%Al-10%Ag.

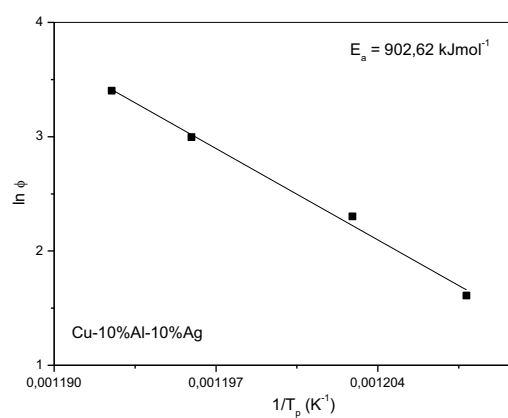




(c)



(d)



(e)

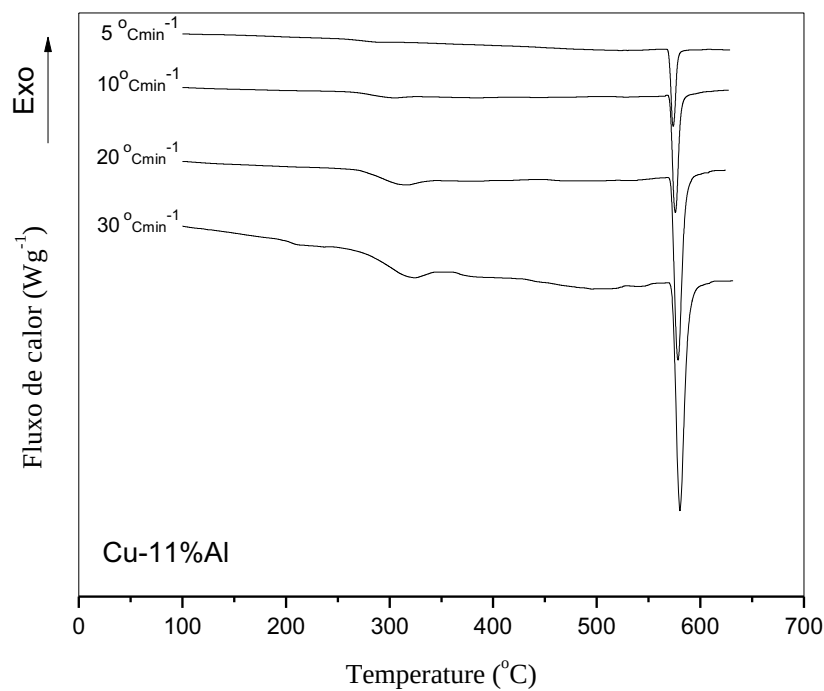
Fonte: Elaborado pelo Autor

Tabela 2 – Valores da energia de ativação para as ligas Cu-10%Al-X%Ag (X= 0, 4, 6, 8 e 10) obtidos através dos Métodos de Ozawa e de Kissinger, para as ligas submetidas a recozimento.

	Método de Ozawa E_a (kJmol ⁻¹)	Método de Kissinger E_a (kJmol ⁻¹)
Cu-10%Al	791	818
Cu-10%Al-4%Ag	825	854
Cu-10%Al-6%Ag	844	874
Cu-10%Al-8%Ag	896	928
Cu-10%Al-10%Ag	903	935

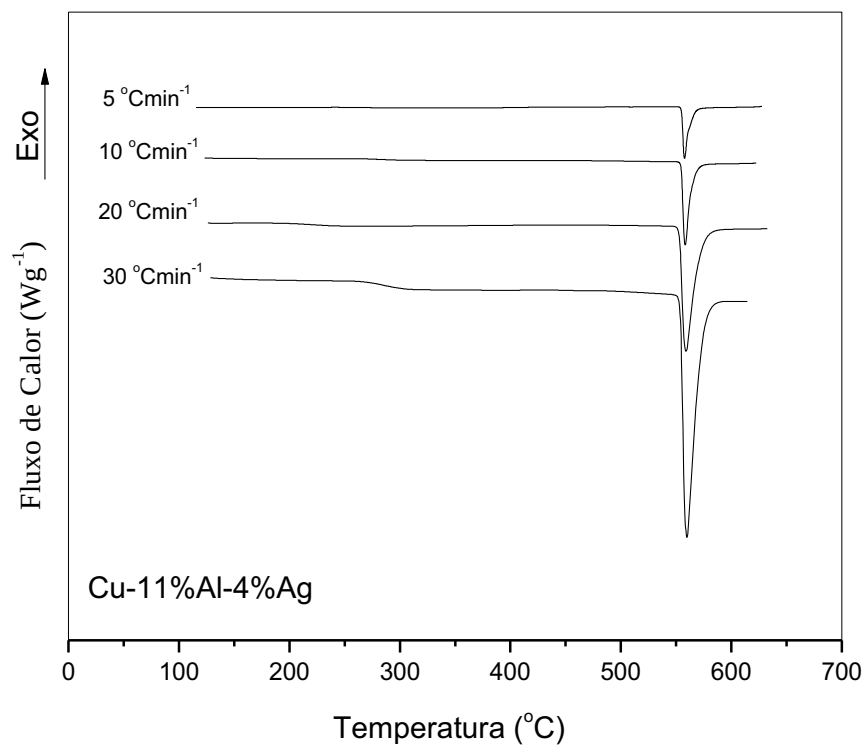
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 72 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-11%Al, recozida.



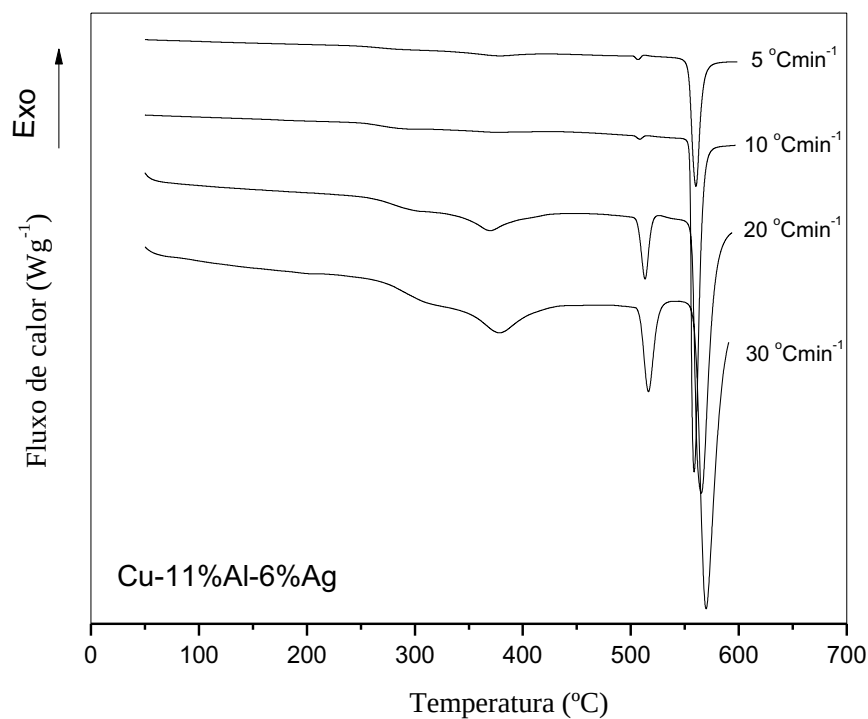
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 73 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-11%Al-4%Ag, recozida.



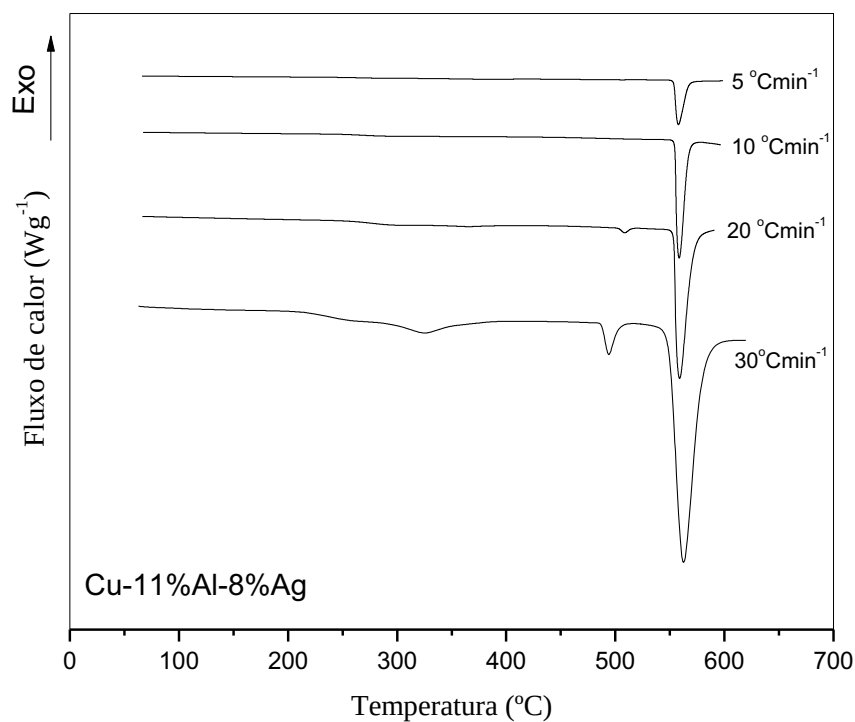
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 74 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-11%Al-6%Ag, recozida.



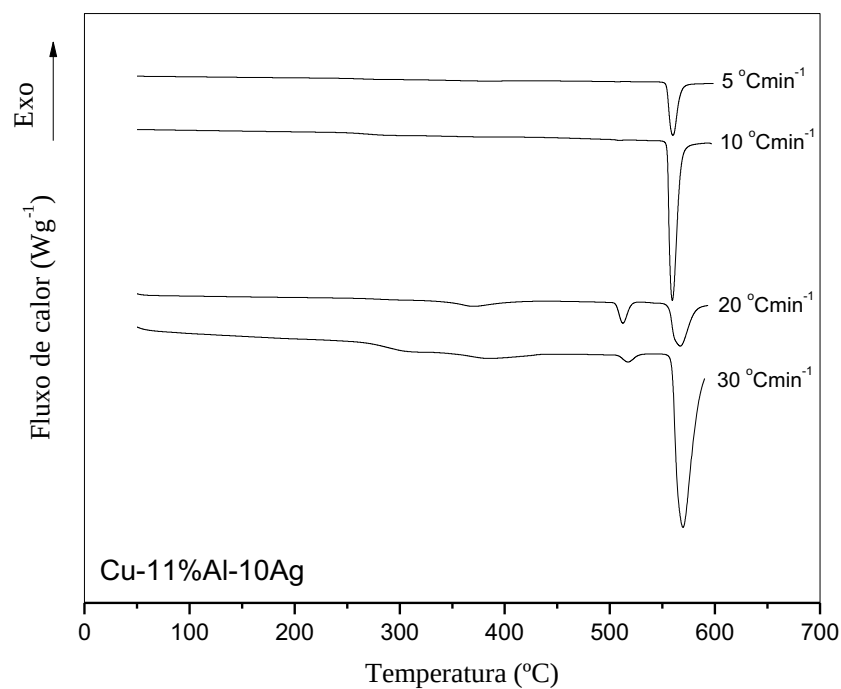
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 75 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-11%Al-8%Ag, recozida.



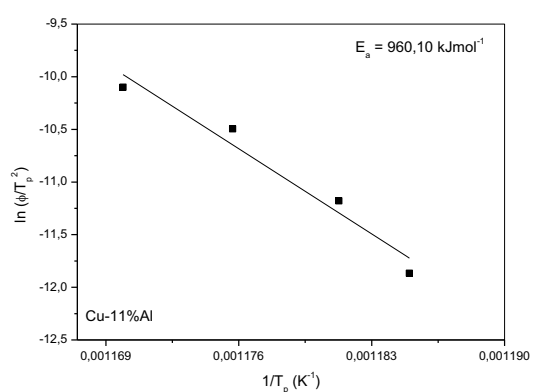
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 76 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-11%Al-10%Ag, recozida.

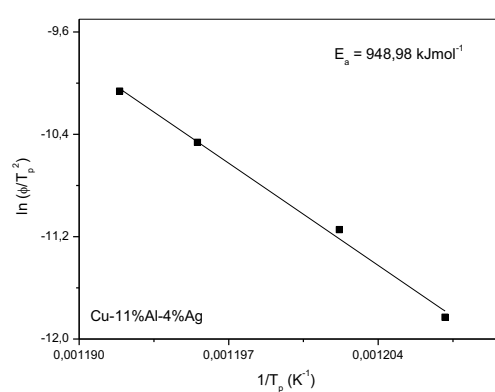


Fonte: Elaborado pelo Autor

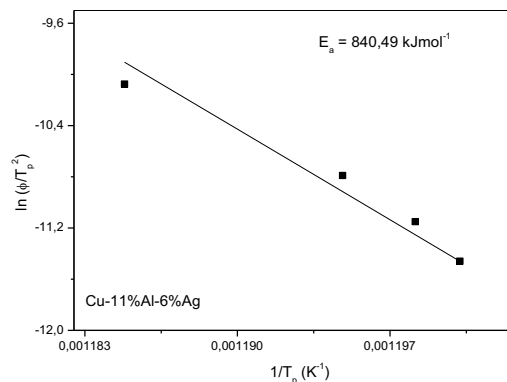
Figura 77 – Gráficos ajustados para o cálculo da energia de ativação utilizando o método de Kissinger para as ligas recozidas: (a) Cu-11%Al, (b) Cu-11%Al-4%Ag, (c) Cu-11%Al-6%Ag (d) Cu-11%Al-8%Ag (e) Cu-11%Al-10%Ag.



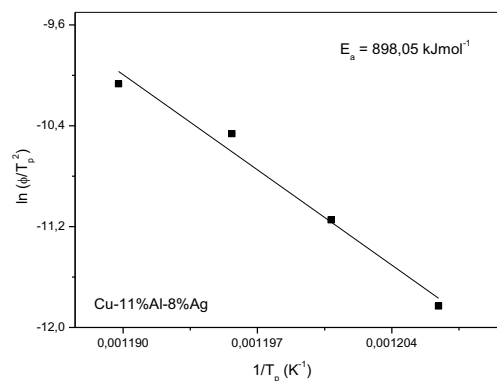
(a)



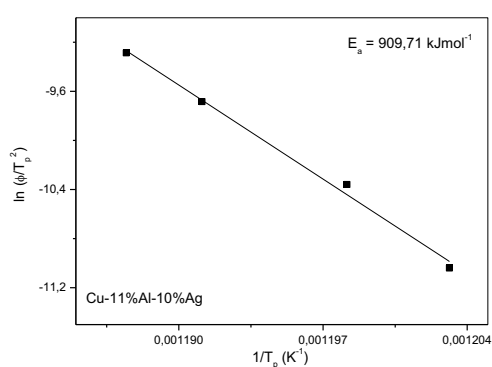
(b)



(c)



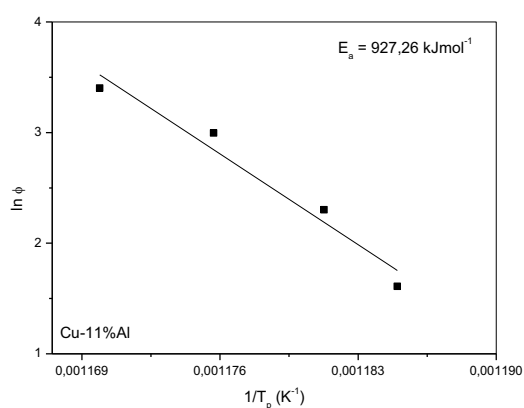
(d)



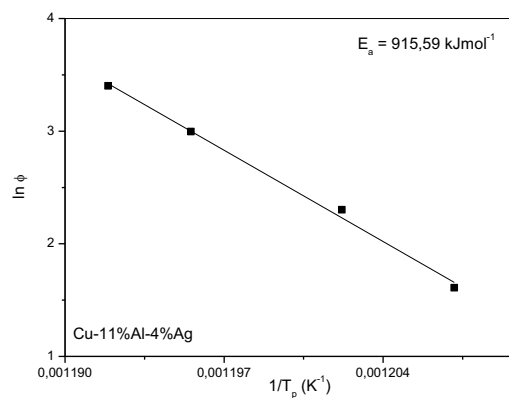
(e)

Fonte: Elaborado pelo Autor

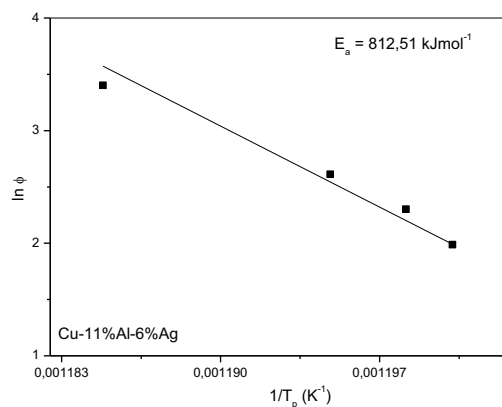
Figura 78 – Gráficos ajustados para o cálculo da energia de ativação utilizando o método de Ozawa para as ligas recozidas: (a) Cu-11%Al, (b) Cu-11%Al-4%Ag, (c) Cu-11%Al-6%Ag (d) Cu-11%Al-8%Ag (e) Cu-11%Al-10%Ag.



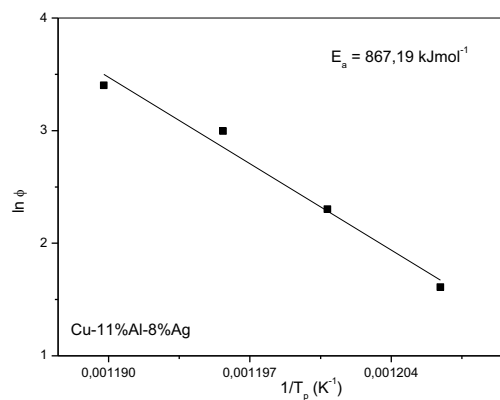
(a)



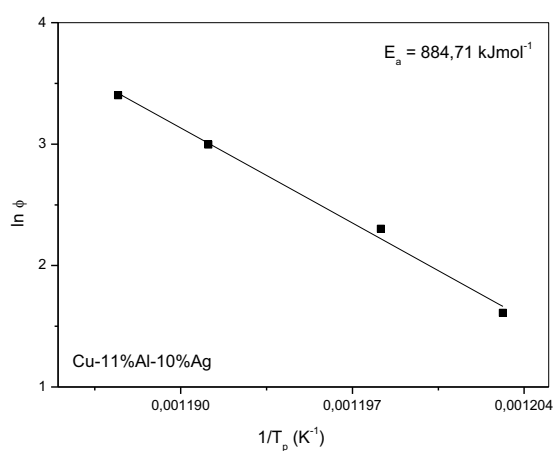
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: Elaborado pelo Autor

Tabela 3 – Valores da energia de ativação para as ligas Cu-11%Al-X%Ag (X= 0, 4, 6, 8 e 10) obtidos através dos Métodos de Ozawa e de Kissinger, para as ligas submetidas a recozimento.

	Método de Ozawa	Método de Kissinger
	E_a (kJmol ⁻¹)	E_a (kJmol ⁻¹)
Cu-11%Al	927	960
Cu-11%Al-4%Ag	915	949
Cu-11%Al-6%Ag	812	840
Cu-11%Al-8%Ag	867	898
Cu-11%Al-10%Ag	885	910

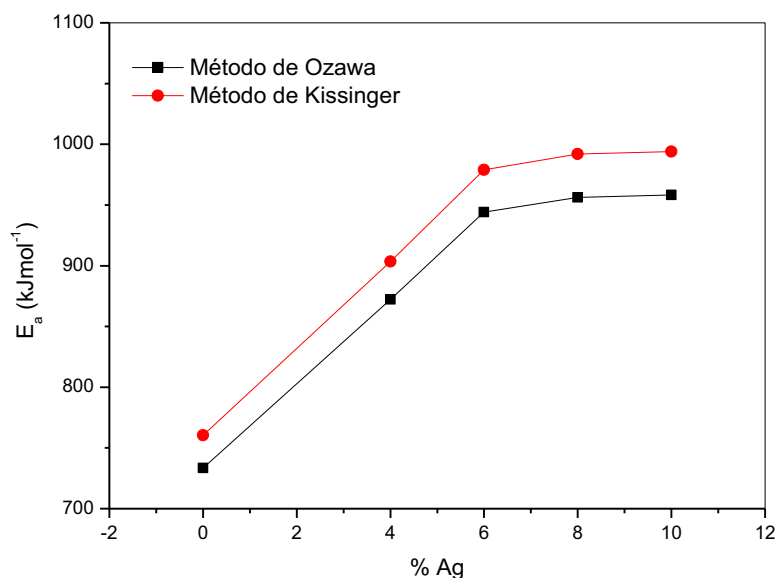
Fonte: Elaborado pelo Autor

Os valores de energia de ativação encontrados para as ligas Cu-9%Al e Cu-10%Al com e sem adição de Ag seguem praticamente um mesmo perfil (figuras 79 e 80). Ocorreu um aumento da energia de ativação para as menores concentrações de Ag e uma variação muito pequena entre os valores para 8 e 10%Ag. Nas ligas Cu-11%Al com e sem adição de Ag observa-se um comportamento diferente da energia de ativação (figura 81). As adições de Ag diminuem o valor da energia, ao contrário do que foi observado nas ligas Cu-9%Al e Cu-10%Al.

Esses resultados indicaram que as adições de Ag às ligas de Cu-Al hipoeutetóides interferem na reação eutetóide reversa, aumentando os valores da energia de ativação para as ligas Cu-9%Al e Cu-10%Al e diminuindo esses valores para a liga Cu-11%Al, para adições de até 6%Ag. Essas variações na energia de ativação podem ser atribuídas à interação Ag-Al na matriz Cu-Al. Em temperaturas em torno de 560 °C, as ligas estudadas estão localizadas no campo hipoeutetóide $[\alpha+\beta]$ do diagrama de fases do sistema Cu-Al (figura 1) e parte da Ag está dissolvida na fase α e outra parte na fase β . A fase primária α , rica em Cu, nas ligas de Cu-Al-Ag é uma solução sólida de átomos de Al e Ag no cobre e possui uma estrutura característica cúbica de face centrada (cfc) e a falha de miscibilidade existente no sistema Cu-Ag[77] resulta da grande disparidade entre os átomos de Cu e Ag (fator de tamanho grande), enquanto o sistema Ag-Al é um exemplo de fator de tamanho muito pequeno[31]. Os átomos de cobre e prata possuem raios atômicos muito diferentes, dificultando a interação dos pares atômicos Cu-Ag enquanto os átomos de alumínio e prata possuem raios atômicos mais próximos facilitando a interação dos pares Ag-Al. Então, a solubilidade da Ag pode ser maior em altas concentrações de Al e, nas ligas Cu-9%Al e Cu-10%Al o aumento da concentração de Ag irá aumentar a fração relativa de Al capaz de reagir com os átomos de Cu para produzir a fase β . O aumento da fração relativa de Al corresponderá a um decréscimo da fração relativa de Cu disponível para a reação, aumentando assim a energia de ativação. Para as ligas de Cu-11%Al com adições de Ag, o aumento da concentração de Al deslocará a concentração de equilíbrio para valores próximos do ponto eutetóide e, agora, a reação de formação da fase β irá ocorrer com o Al como solvente, em vez do Cu e o aumento do teor de Al diminuirá o valor da energia de ativação da reação. Nas figuras 79, 80 e 81 é possível observar que as adições de Ag são mais eficientes para baixas concentrações de Ag. Isso pode estar relacionado à mudança de solubilidade de Ag com as concentrações de Al e resultados

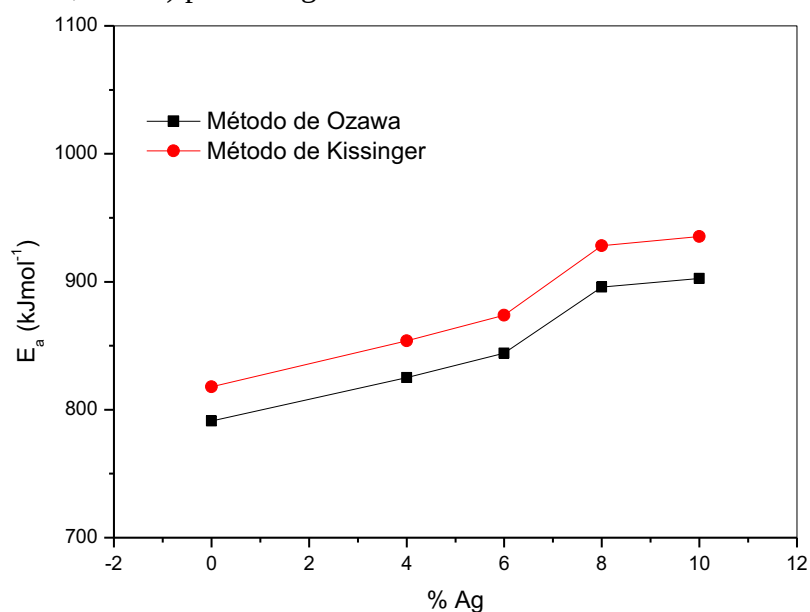
da literatura[65] mostram que o limite de solubilidade da Ag nas ligas do sistema Cu-Al está entre 6 e 8%. A diminuição nos valores de energia de ativação com o aumento do teor de Al nas ligas hipereutetóide Cu-Al pode ser confirmado pelos resultados obtidos por Kwarciak [4,78].

Figura 79 – Valores de energia de ativação obtidos pelos métodos de Kissinger e Ozawa para as ligas de Cu-9%Al-X%Ag (X = 0, 4, 6, 8 e 10) para as ligas recozidas.



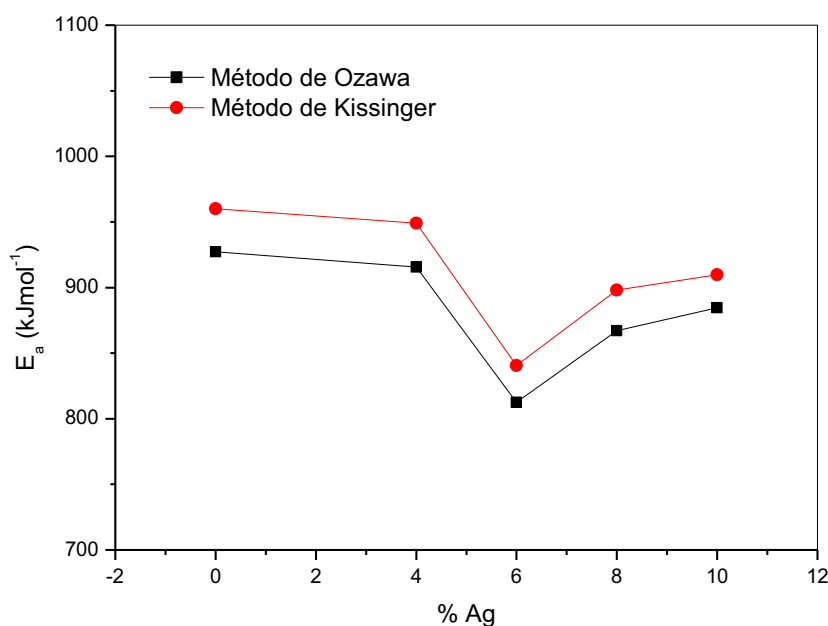
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 80 – Valores de energia de ativação obtidos pelos métodos de Kissinger e Ozawa para as ligas de Cu-10%Al-X%Ag (X = 0, 4, 6, 8 e 10) para as ligas recozidas.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 81 – Valores de energia de ativação obtidos pelos métodos de Kissinger e Ozawa para as ligas de Cu-11%Al-X%Ag (X = 0, 4, 6, 8 e 10) para as ligas recozidas.



Fonte: Elaborado pelo Autor

4.4. Estudo cinético não-isotérmico em amostras submetidas a têmpera.

Um estudo cinético não-isotérmico utilizando medidas de DSC e aplicando os métodos de Kissinger e Ozawa também foi realizado para estimar os valores das energias de ativação para a reação eutetóide reversa, $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$, nas ligas Cu-9%Al-X%Ag (X = 0, 4, 6, 8 e 10), Cu-10%Al-X%Ag (X = 0, 4, 6, 8 e 10) e Cu-11%Al-X%Ag (X = 0, 4, 6, 8 e 10) inicialmente submetidas a têmpera.

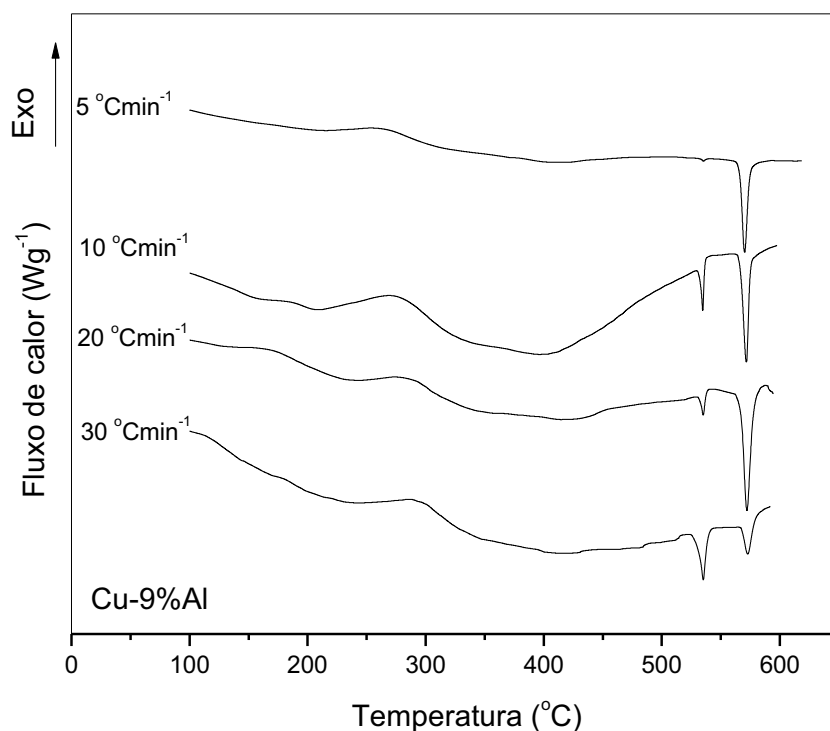
As figuras 82 a 86, 89 a 93 e 96 a 100 mostram as curvas DSC obtidas para as ligas inicialmente submetidas a têmpera, em várias razões de aquecimento. Como já discutido, o pico em torno de 560 °C está associado à reação $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$. Nessas figuras observa-se também que este pico é deslocado para temperaturas mais altas com o aumento na razão de aquecimento, o que caracteriza uma reação controlada por difusão.

As figuras 87-88, 94-95 e 101-102 mostram os gráficos ajustados para o cálculo da energia de ativação utilizando o método de Kissinger e de Ozawa, respectivamente. Nas tabelas 4, 5 e 6 estão mostrados os valores de E_a obtidos através dos dois métodos. Pode-se observar que os valores das energias de ativação obtidos para a reação eutetóide reversa nas ligas estudadas, inicialmente submetidas a têmpera, ficaram no intervalo

entre 1900 e 3100 kJmol⁻¹. Os valores obtidos pelos dois métodos foram bastante semelhantes.

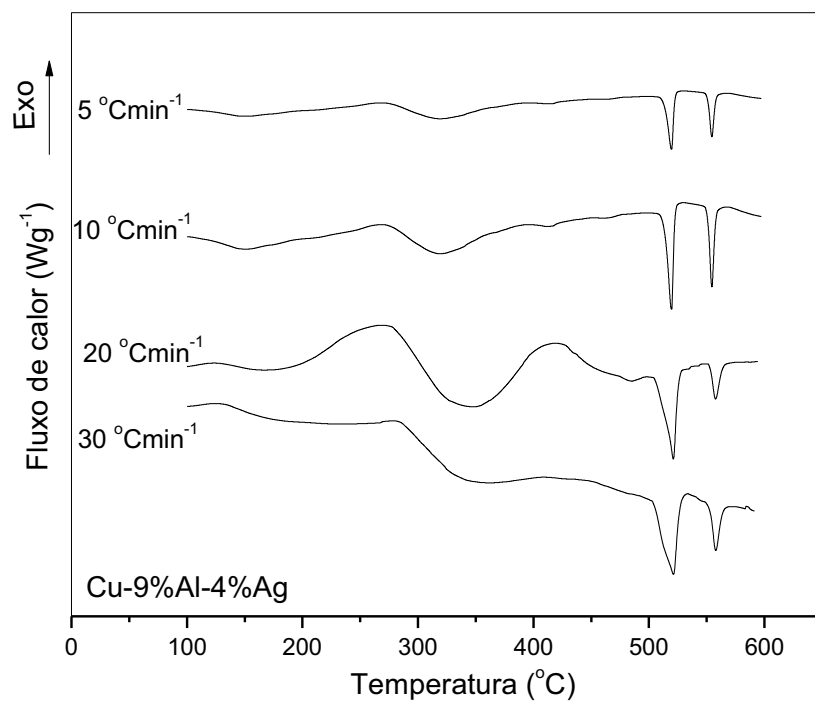
Para as ligas inicialmente recozidas, os valores de E_a obtidos foram bem menores do que os obtidos para as ligas inicialmente submetidas a têmpera. Esse aumento no valor da energia de ativação deve estar relacionado com o caminho de reação de formação da fase β a partir da fase complexa ($\alpha+\gamma_1$). Para as amostras submetidas ao recozimento prolongado o caminho reacional segue uma seqüência de transformações mais simples ($\alpha+\alpha_2$) $\rightarrow$ ($\alpha+\gamma_1$) $\rightarrow$ β e para as amostras submetidas a têmpera o caminho reacional é mais complexo, $\beta' \rightarrow \beta_1 \rightarrow (\alpha+\gamma_1) \rightarrow \beta$ ou $\beta'_1 \rightarrow \beta_1 \rightarrow (\alpha+\gamma_1) \rightarrow \beta$.

Figura 82 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-9%Al, submetida a têmpera.



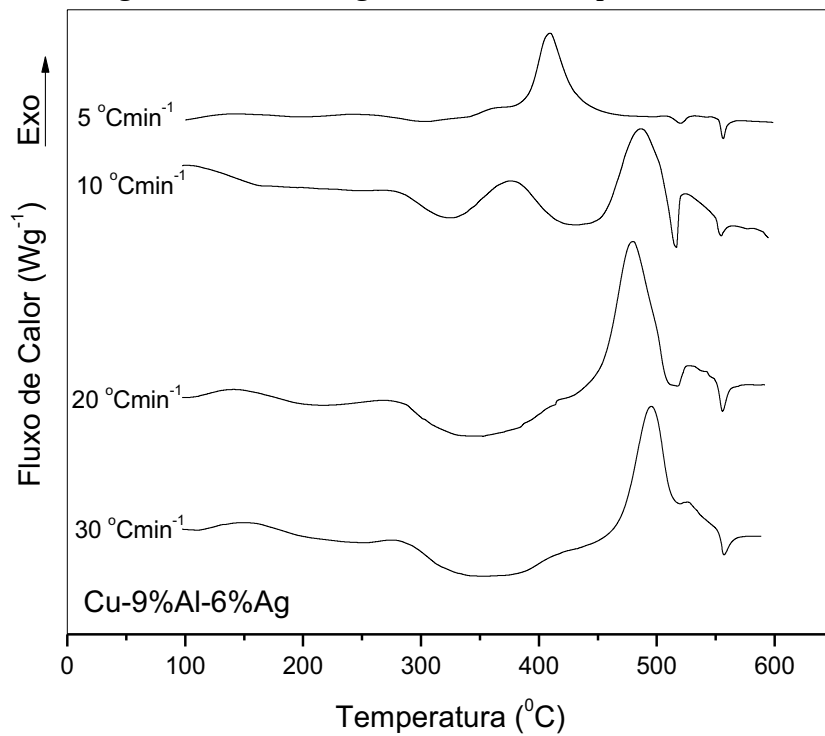
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 83 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-9%Al-4%Ag, submetida a têmpera.



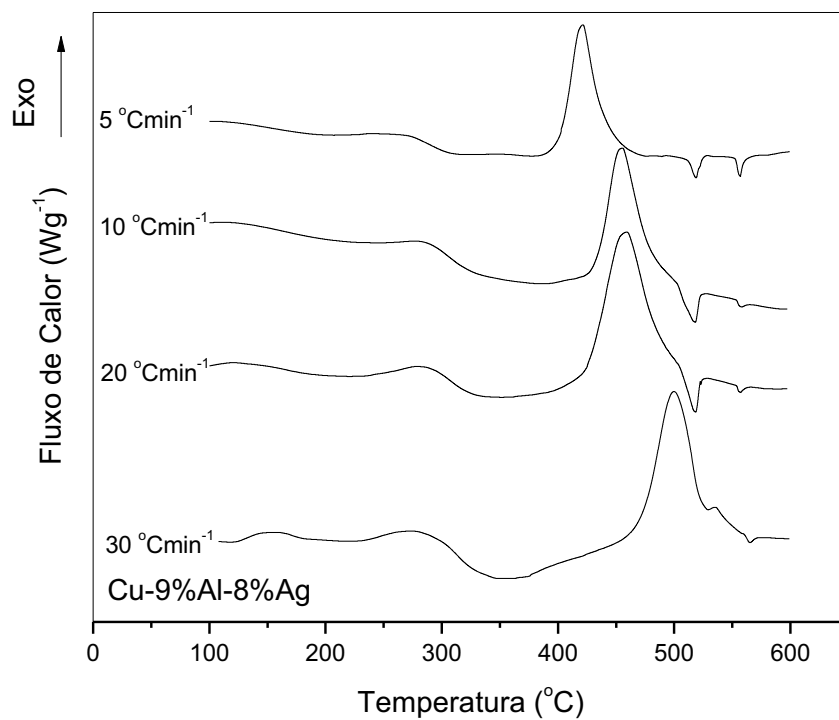
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 84 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-9%Al-6%Ag, submetida a têmpera.



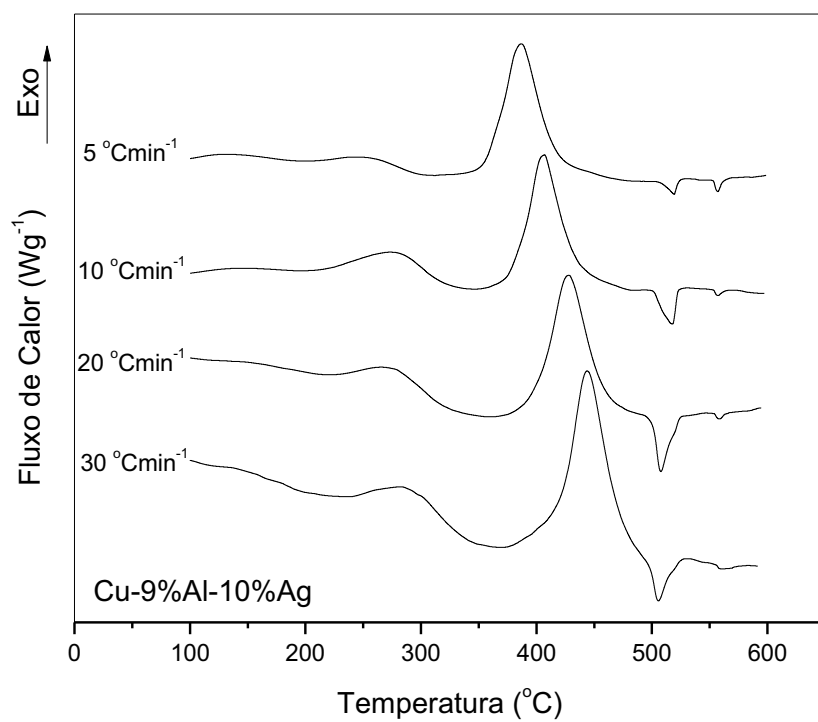
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 85 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-9%Al-8%Ag, submetida a têmpera.



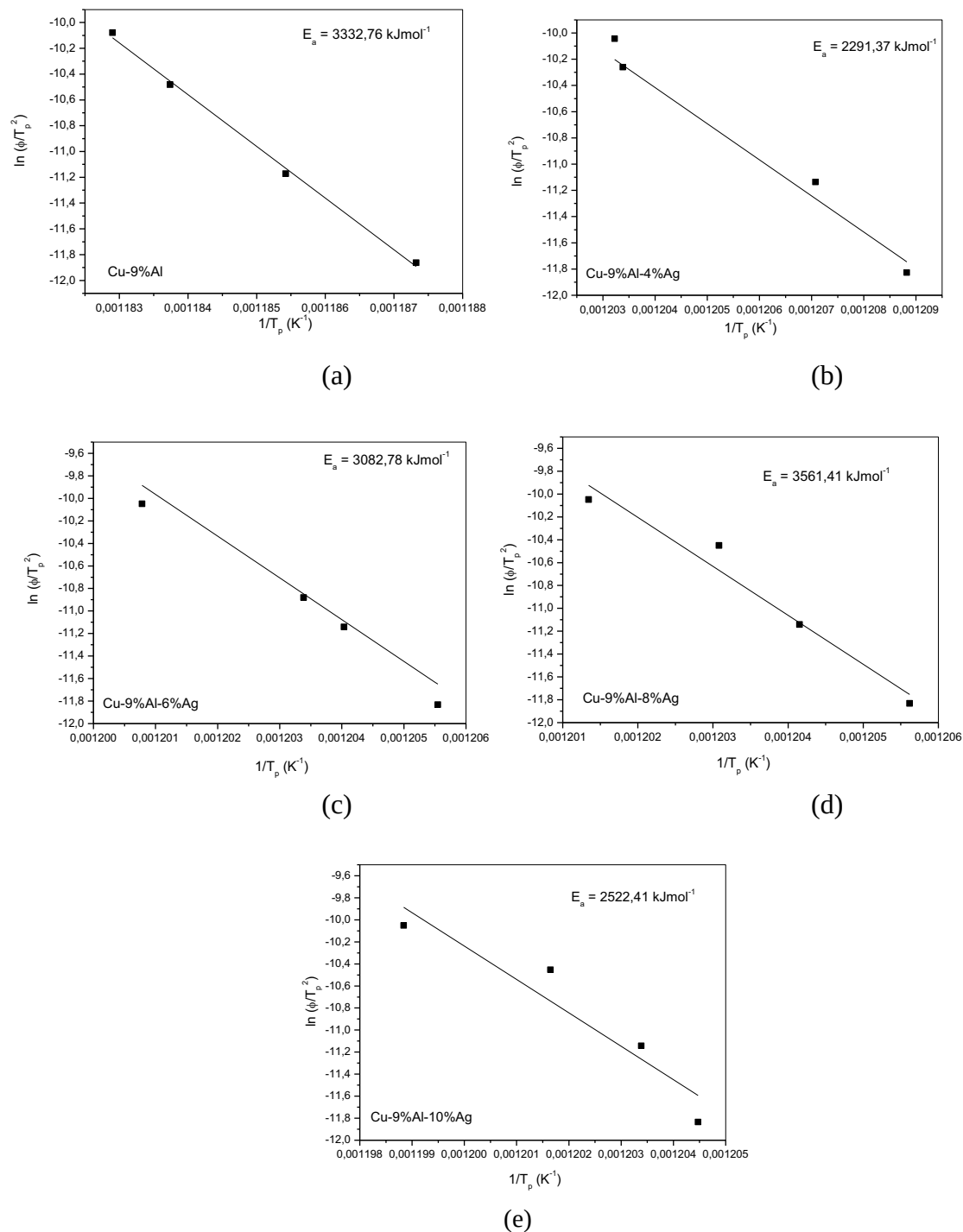
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 86 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-9%Al-10%Ag, submetida a têmpera.



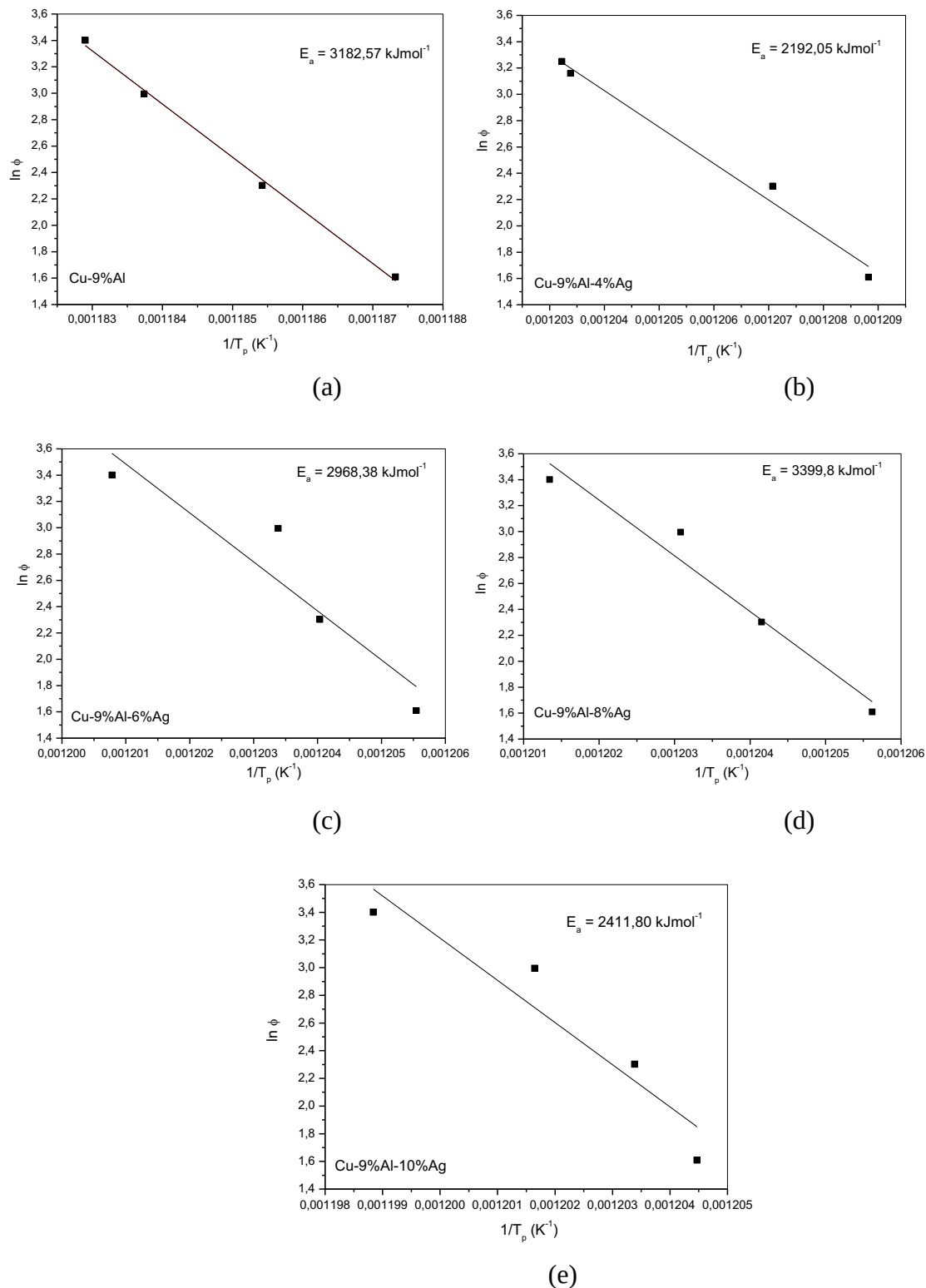
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 87 – Gráficos ajustados para o cálculo da energia de ativação utilizando o método de Kissinger para as ligas submetidas a temperatura:
 (a) Cu-9%Al, (b) Cu-9%Al-4%Ag, (c) Cu-9%Al-6%Ag
 (d) Cu-9%Al-8%Ag e (e) Cu-9%Al-10%Ag.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 88 – Gráficos ajustados para o cálculo da energia de ativação utilizando o método de Ozawa para as ligas submetidas a têmpera:
 (a) Cu-9%Al, (b) Cu-9%Al-4%Ag, (c) Cu-9%Al-6%Ag
 (d) Cu-9%Al-8%Ag e (e) Cu-9%Al-10%Ag.



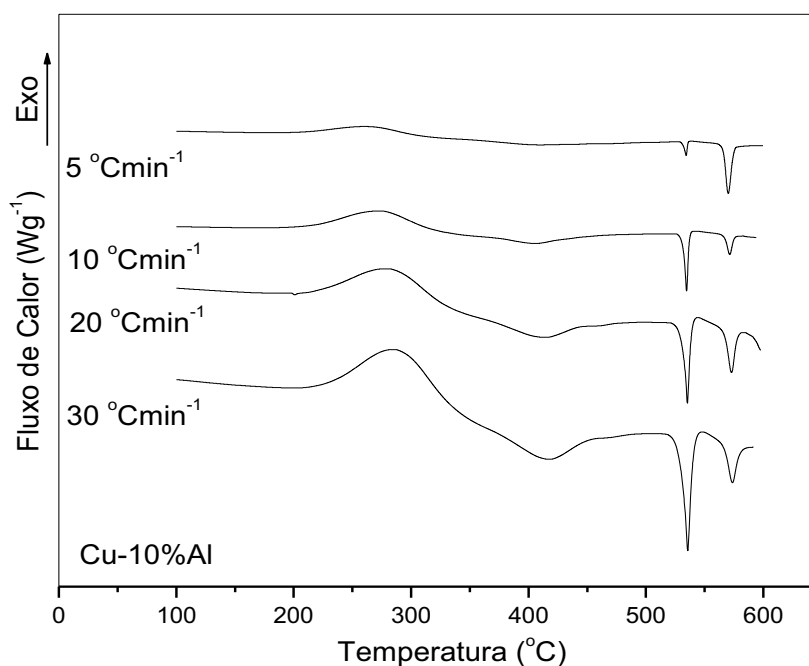
Fonte: Elaborado pelo Autor

Tabela 4 – Valores da energia de ativação para as ligas Cu-9%Al-X%Ag (X= 0, 4, 6, 8 e 10), obtidos através dos Métodos de Ozawa e de Kissinger, para as ligas inicialmente submetidas a têmpera.

	<i>Método de Ozawa</i>	<i>Método de Kissinger</i>
	E_a (kJmol ⁻¹)	E_a (kJmol ⁻¹)
<i>Cu-9%Al</i>	3182	3332
<i>Cu-9%Al-4%Ag</i>	2192	2291
<i>Cu-9%Al-6%Ag</i>	2968	3083
<i>Cu-9%Al-8%Ag</i>	3400	3561
<i>Cu-9%Al-10%Ag</i>	2412	2522

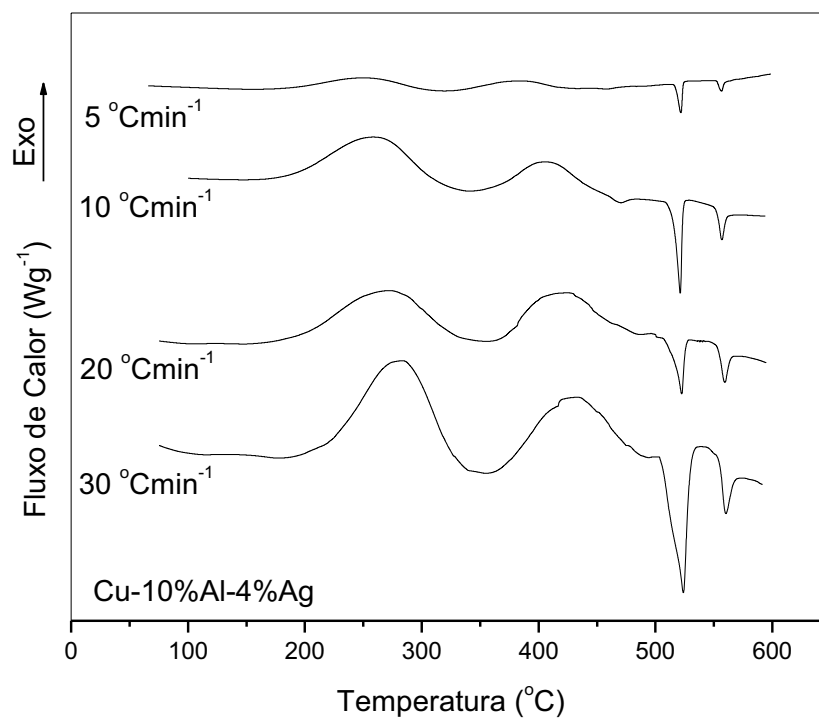
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 89 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-10%Al, submetida a têmpera.



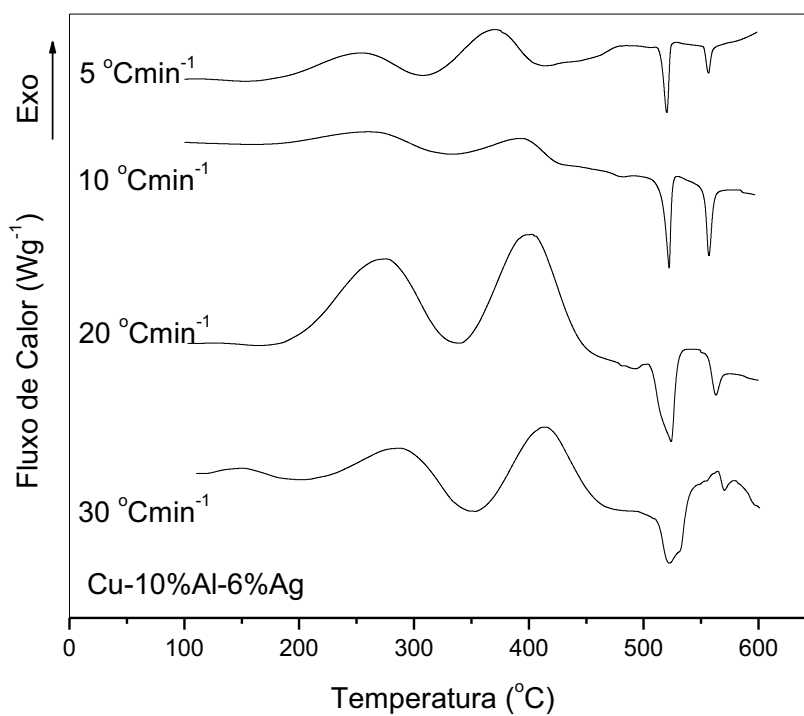
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 90 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-10%Al-4%Ag, submetida a têmpera.



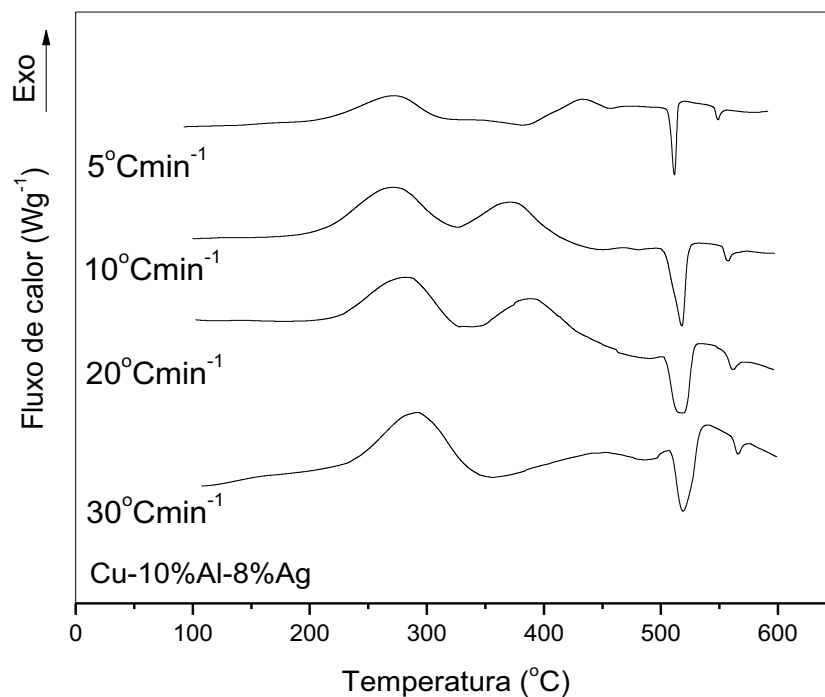
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 91 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-10%Al-6%Ag, submetida a têmpera.



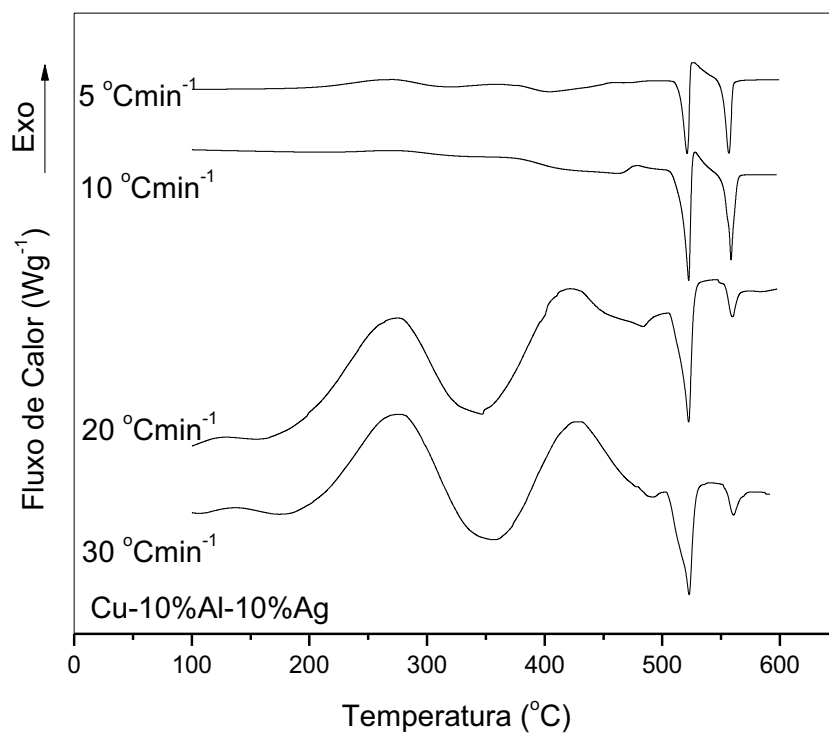
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 92 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-10%Al-8%Ag, submetida a têmpera.



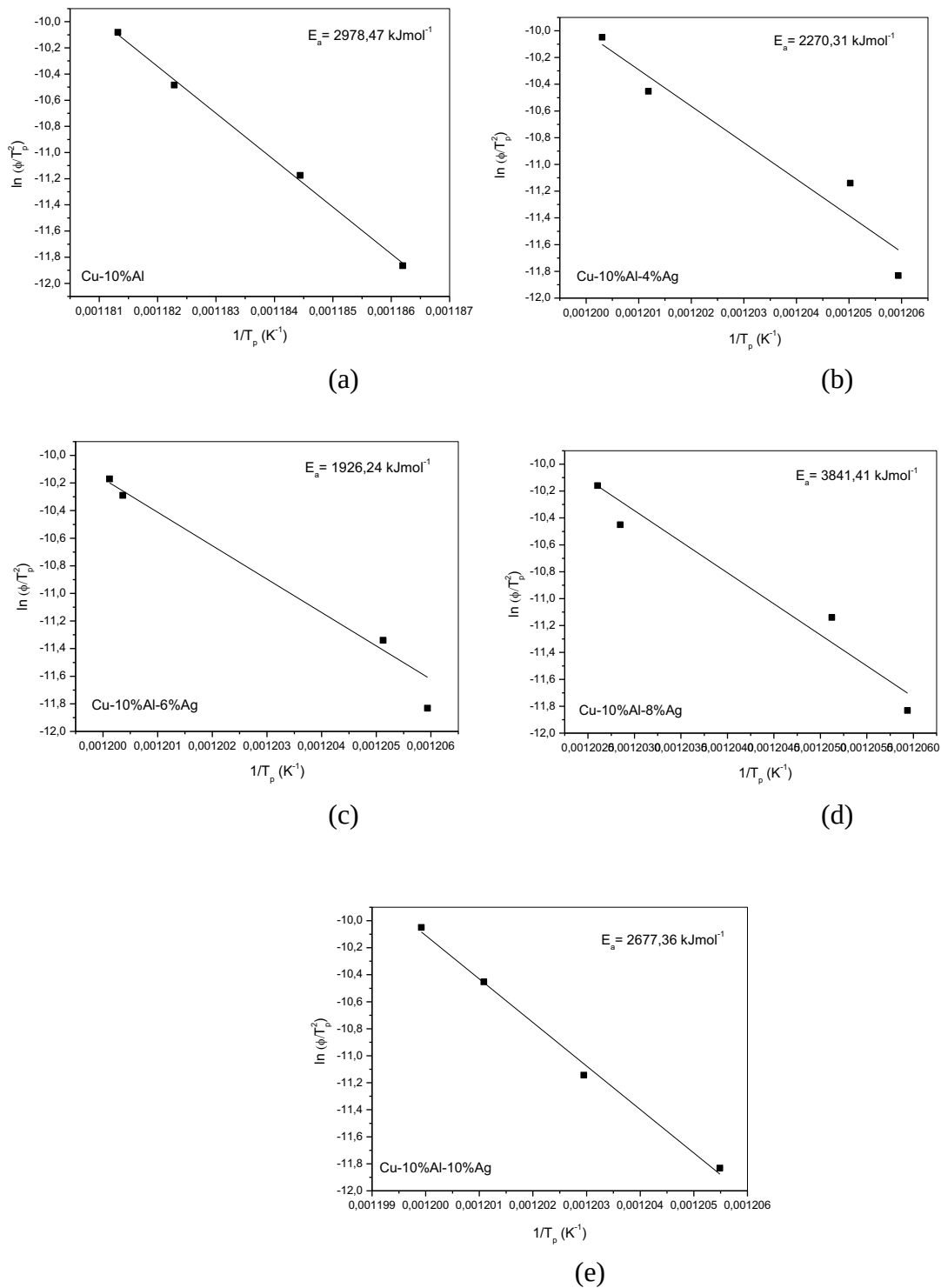
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 93 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-10%Al-10%Ag, submetida a têmpera.



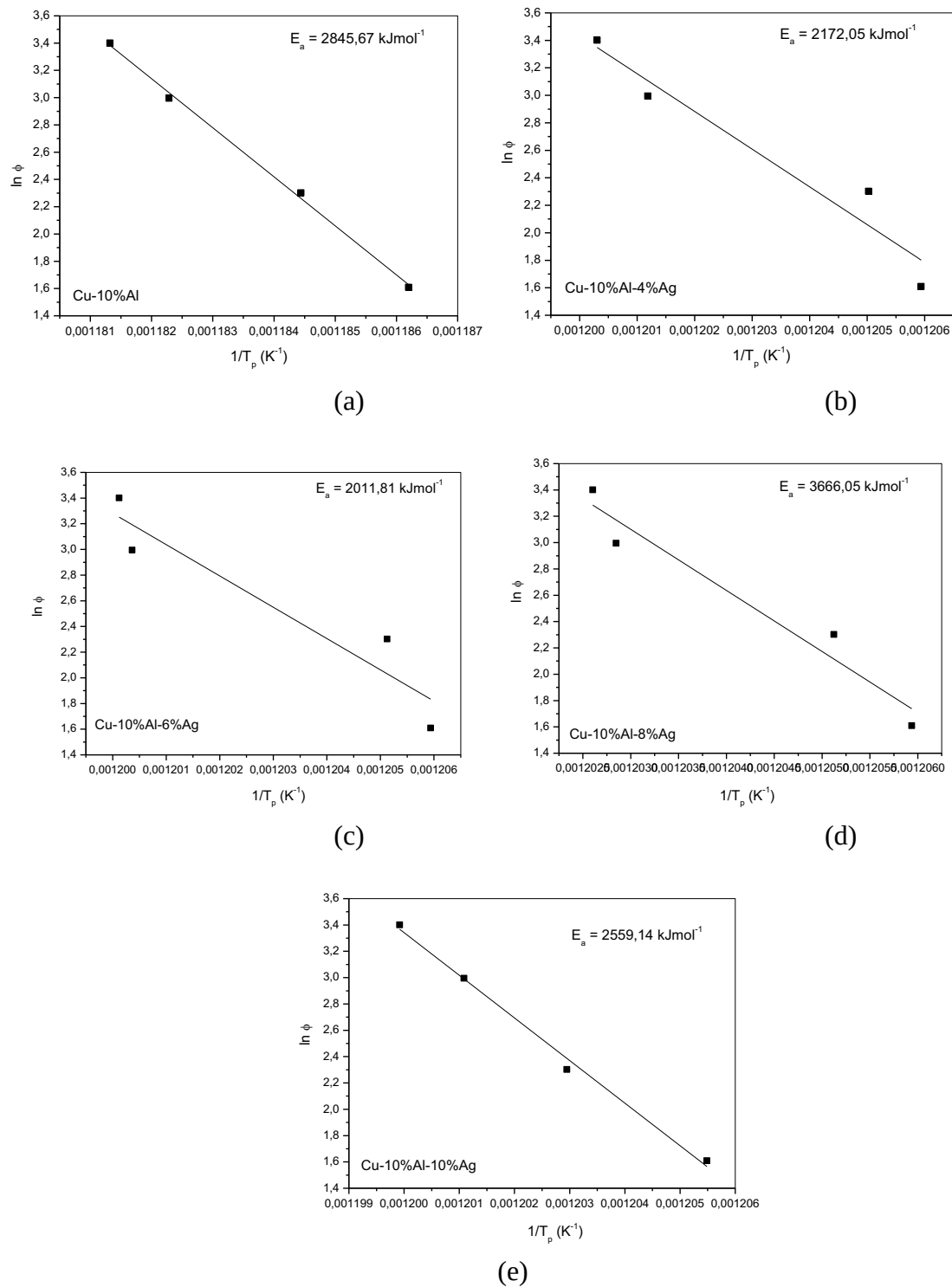
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 94 – Gráficos ajustados para o cálculo da energia de ativação utilizando o método de Kissinger para as ligas submetidas a têmpera:
 (a) Cu-10%Al, (b) Cu-10%Al-4%Ag, (c) Cu-10%Al-6%Ag
 (d) Cu-10%Al-8%Ag e (e) Cu-10%Al-10%Ag.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 95 – Gráficos ajustados para o cálculo da energia de ativação utilizando o método de Ozawa para as ligas submetidas a têmpera:
 (a) Cu-10%Al, (b) Cu-10%Al-4%Ag, (c) Cu-10%Al-6%Ag
 (d) Cu-10%Al-8%Ag e (e) Cu-10%Al-10%Ag.



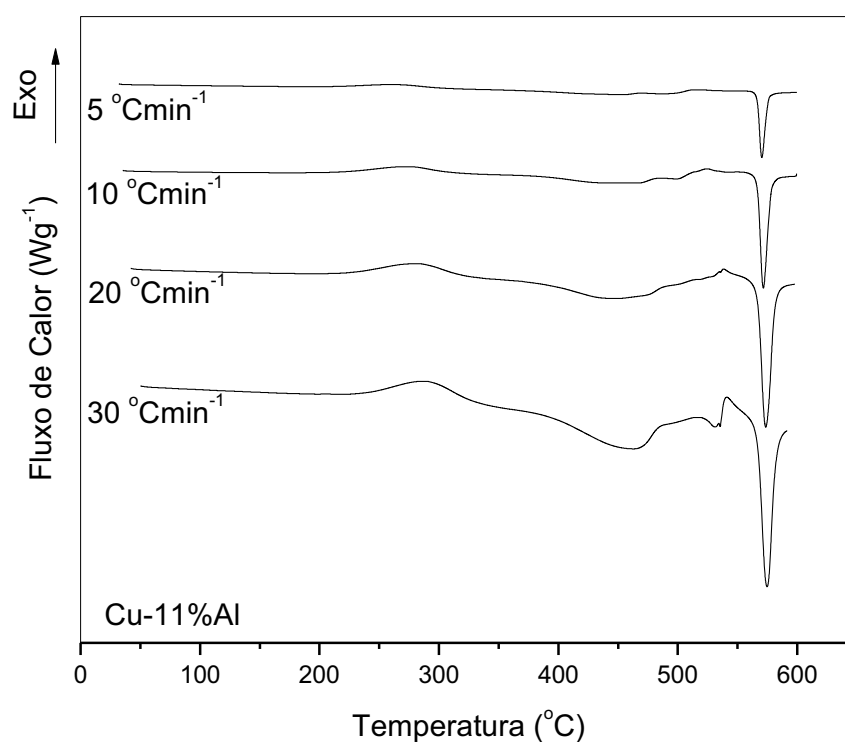
Fonte: Elaborado pelo Autor

Tabela 5 – Valores da energia de ativação para as ligas Cu-10%Al-X%Ag (X= 0, 4, 6, 8 e 10) obtidos através dos Métodos de Ozawa e de Kissinger, para as ligas inicialmente submetidas a têmpera.

	<i>Método de Ozawa</i>	<i>Método de Kissinger</i>
	E_a (kJmol ⁻¹)	E_a (kJmol ⁻¹)
Cu-10%Al	2845	2978
Cu-10%Al-4%Ag	2172	2270
Cu-10%Al-6%Ag	2012	1926
Cu-10%Al-8%Ag	3666	3841
Cu-10%Al-10%Ag	2559	2677

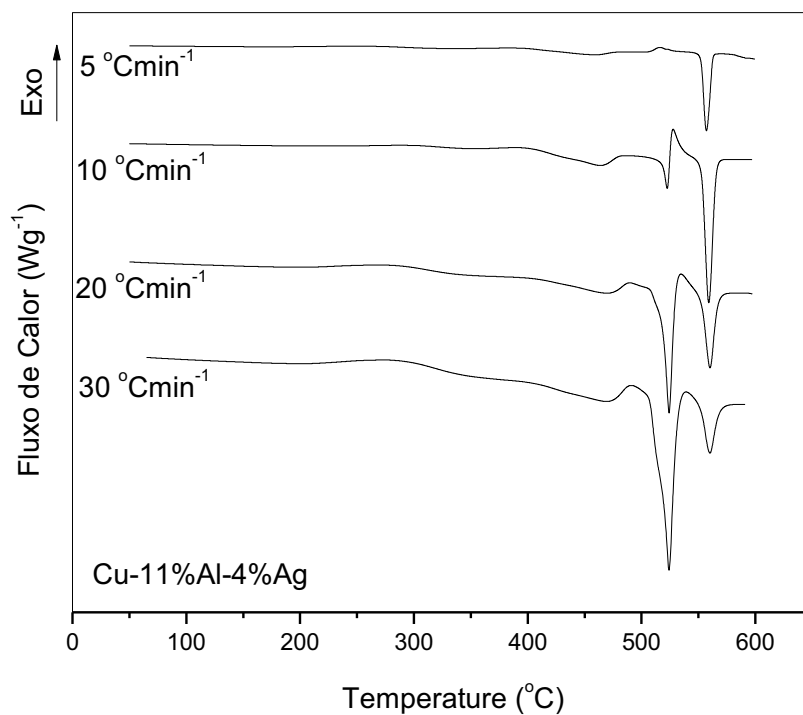
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 96 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-11%Al, submetida a têmpera.



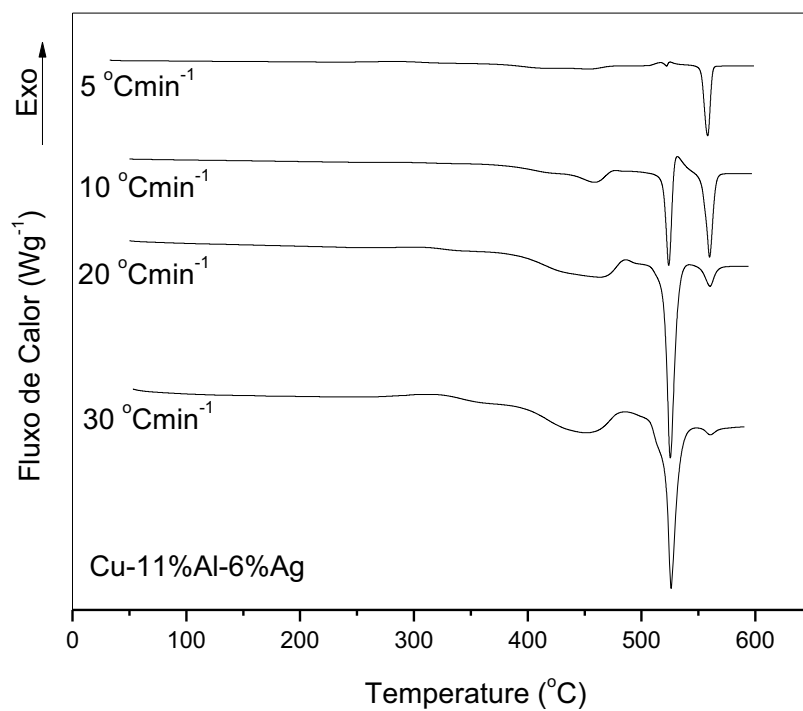
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 97 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-11%Al-4%Ag, submetida a têmpera.



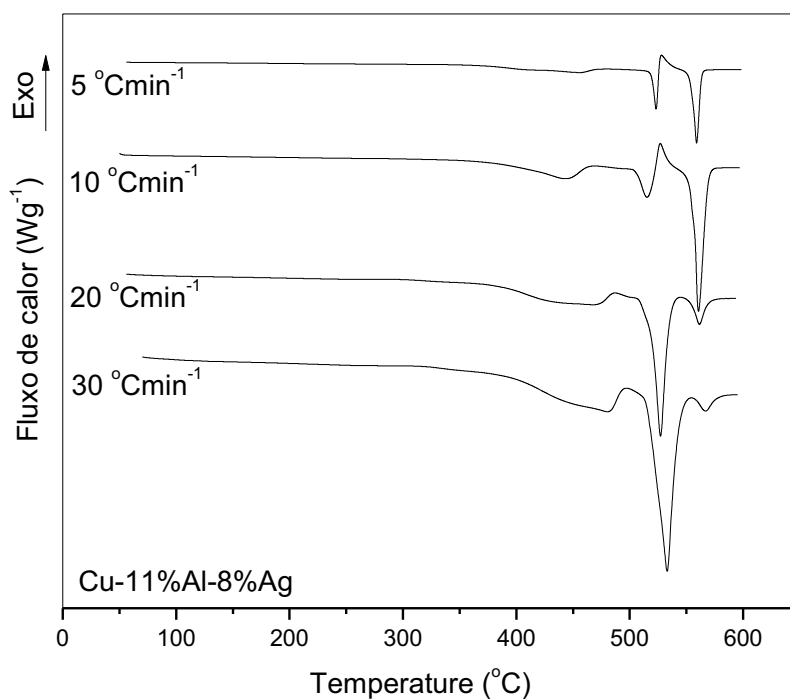
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 98 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-11%Al-6%Ag, submetida a têmpera.



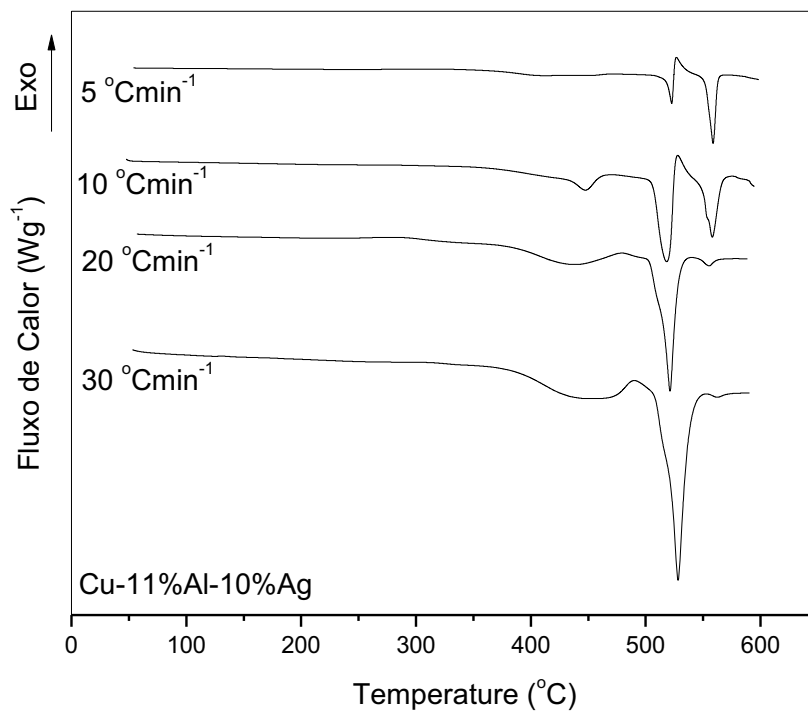
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 99 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-11%Al-8%Ag, submetida a têmpera.



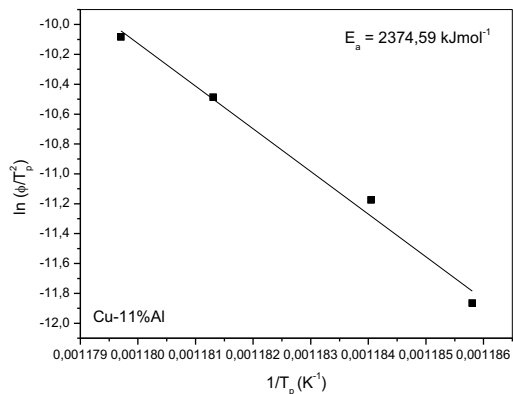
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 100 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-11%Al-10%Ag, submetida a têmpera.

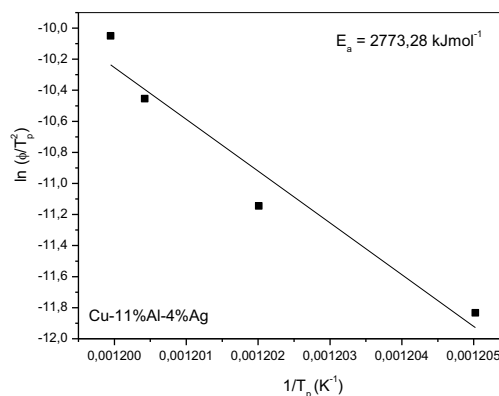


Fonte: Elaborado pelo Autor

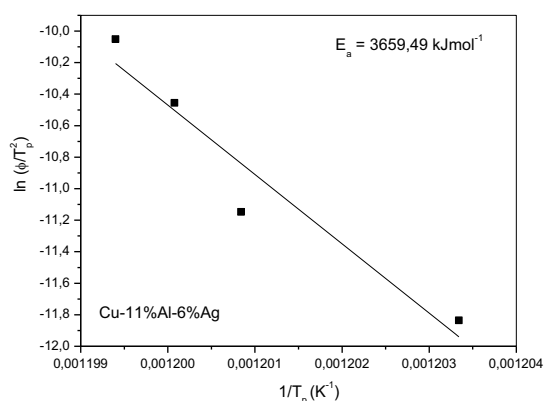
Figura 101 – Gráficos ajustados para o cálculo da energia de ativação utilizando o método de Kissinger para as ligas submetidas a têmpera:
 (a) Cu-11%Al, (b) Cu-11%Al-4%Ag, (c) Cu-11%Al-6%Ag
 (d) Cu-11%Al-8%Ag e (e) Cu-11%Al-10%Ag.



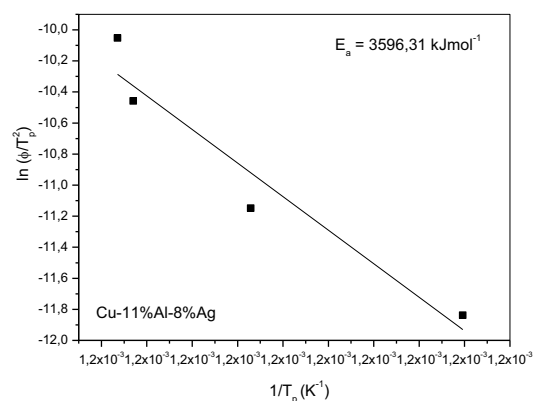
(a)



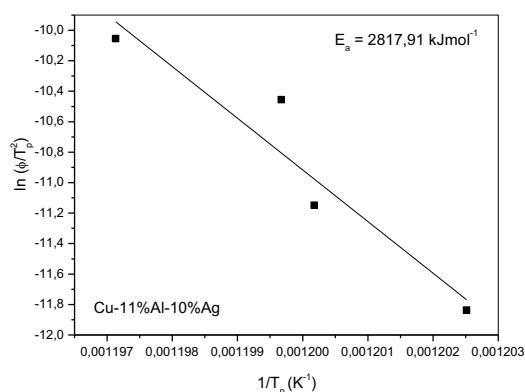
(b)



(c)



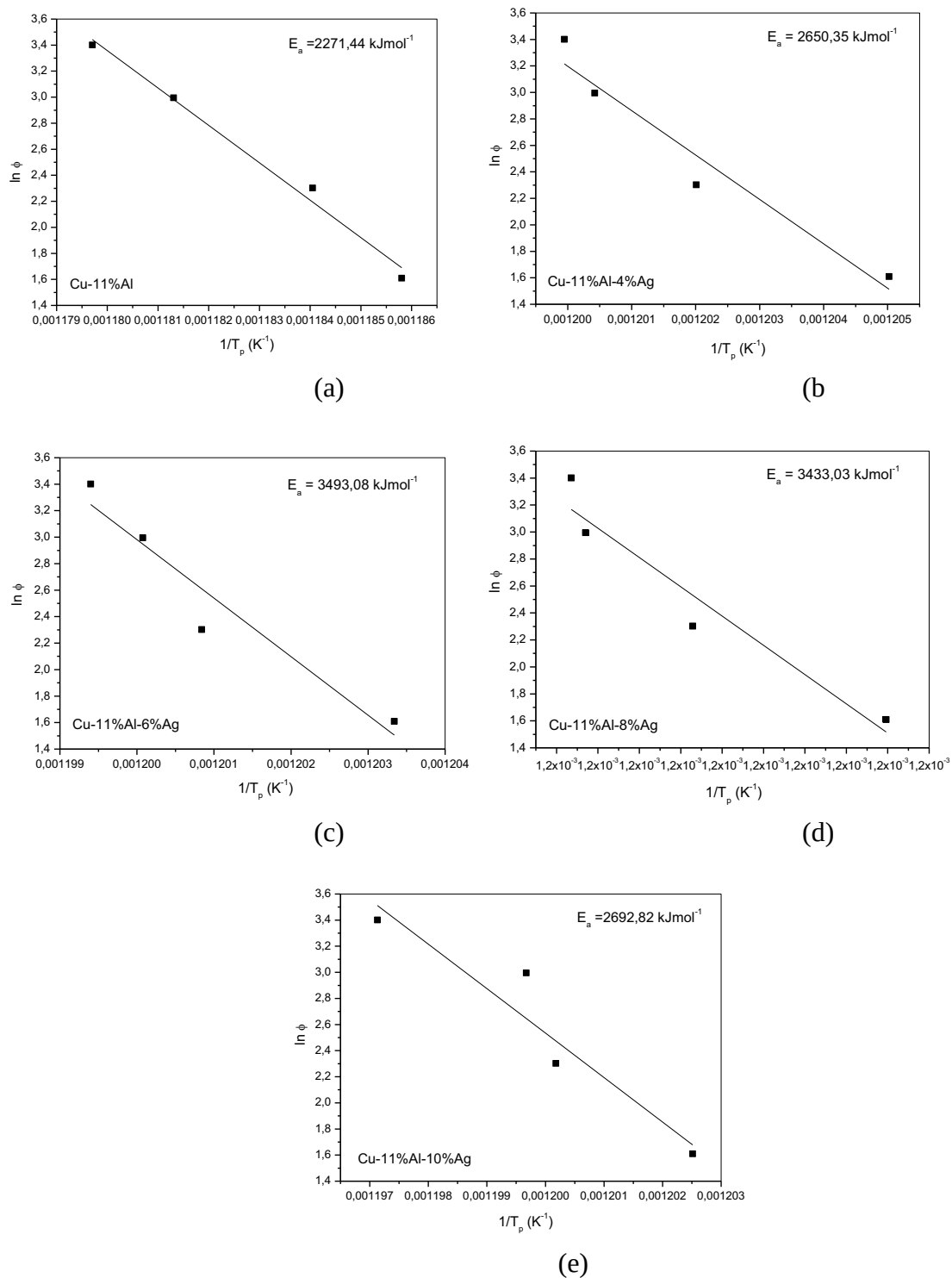
(d)



(e)

Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 102 – Gráficos ajustados para o cálculo da energia de ativação utilizando o método de Ozawa para as ligas submetidas a têmpera:
 (a) Cu-11%Al, (b) Cu-11%Al-4%Ag, (c) Cu-11%Al-6%Ag
 (d) Cu-11%Al-8%Ag e (e) Cu-11%Al-10%Ag



Fonte: Elaborado pelo Autor

Tabela 6 – Valores da energia de ativação para as ligas Cu-11%Al-X%Ag (X= 0, 4, 6, 8 e 10) obtidos através dos Métodos de Ozawa e de Kissinger, para as ligas inicialmente submetidas a têmpera.

	<i>Método de Ozawa</i>	<i>Método de Kissinger</i>
	<i>E_a (kJmol⁻¹)</i>	<i>E_a (kJmol⁻¹)</i>
<i>Cu-11%Al</i>	2271	2374
<i>Cu-11%Al-4%Ag</i>	2650	2773
<i>Cu-11%Al-6%Ag</i>	3493	3659
<i>Cu-11%Al-8%Ag</i>	3433	3596
<i>Cu-11%Al-10%Ag</i>	2693	2818

Fonte: Elaborado pelo Autor

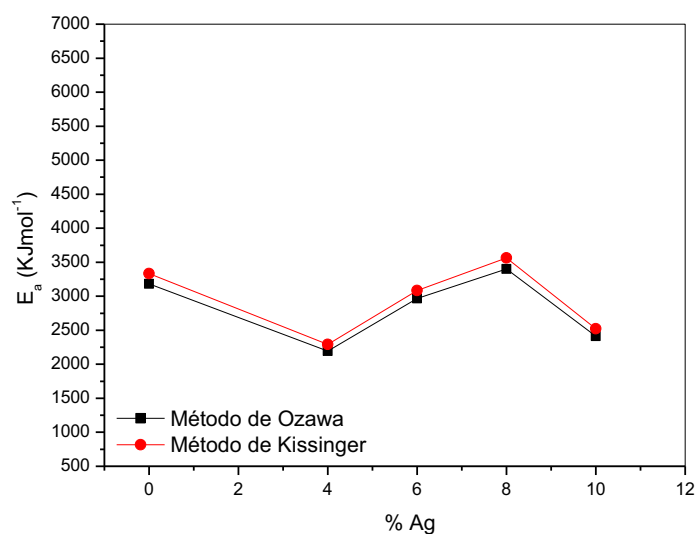
Os valores de energia de ativação encontrados para as ligas Cu-9%Al e Cu-10%Al com e sem adição de Ag, inicialmente submetidas a têmpera, seguem um perfil semelhante (figuras 103 e 104). Ocorre um aumento da energia de ativação para as ligas Cu-9%Al-8%Ag e Cu-10%Al-8%Ag e uma diminuição no valor da energia de ativação para as outras concentrações de Ag estudadas. Esse comportamento deve estar associado ao fato já citado do limite de solubilidade da prata no sistema Cu-Al estar em torno de 6%Ag.

A condição inicial das amostras para a obtenção das curvas DSC nas ligas submetidas a recozimento é diferente das ligas submetidas a têmpera. Durante a têmpera, parte dos átomos de Ag são retidos na fase martensítica e a outra parte na fase α . Assim, nas ligas Cu-9%Al e Cu-10%Al com adições de Ag, submetidas a têmpera, inicialmente os átomos de prata estão dissolvidos na matriz Cu-Al. Com o aquecimento, parte dos átomos de Ag precipitarão (figuras 83-86 e 88-93), diminuindo assim a fração relativa de Ag dissolvida. Essa diminuição na fração de Ag corresponderá a um aumento na fração relativa de Cu disponível para a reação, diminuindo assim a energia de ativação para formação da fase β . Nas ligas Cu-9%Al-8%Ag e Cu-10%Al-8%Ag deve existir uma fração maior de átomos de Ag dissolvidos na matriz e isso pode corresponder a um decréscimo da fração relativa de Cu que participará da reação, aumentando assim a energia de ativação.

Para as ligas Cu-11%Al com adições de Ag, inicialmente submetidas a têmpera, observa-se um comportamento diferente da energia de ativação (figura 105). As adições de Ag aumentam o valor da energia de ativação, ao contrário do que foi observado nas

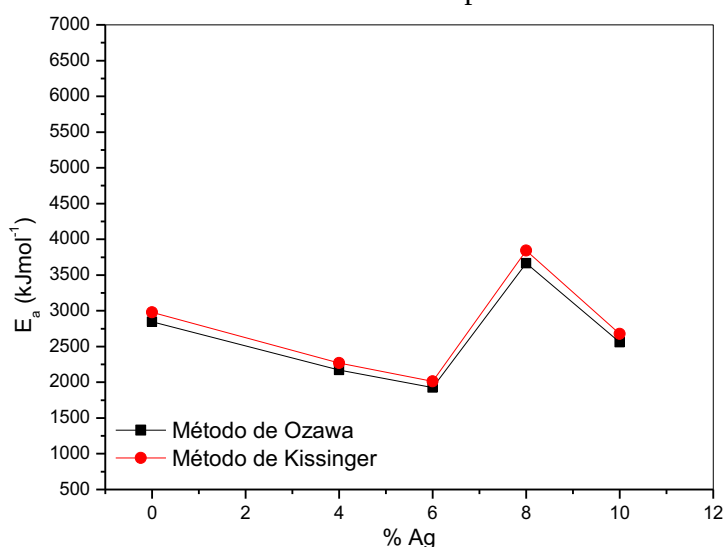
ligas Cu-9%Al e Cu-10%Al. Nas curvas DSC obtidas para as ligas Cu-11%Al (figuras 96 a 100), pode-se observar que o pico correspondente à precipitação de Ag não fica bem definido, indicando que o processo de precipitação de Ag deve ocorrer nessas ligas com uma intensidade muito menor que nas ligas Cu-9%Al e Cu-10%Al. Assim, a influência da prata dissolvida na matriz volta a ser importante nas ligas Cu-11%Al e deve passar a operar o mesmo mecanismo proposto na discussão das figuras 79 e 80.

Figura 103 – Valores de energia de ativação obtidos pelos métodos de Kissinger e Ozawa para as ligas de Cu-9%Al-X%Ag (X = 0, 4, 6, 8 e 10), inicialmente submetidas a têmpera.



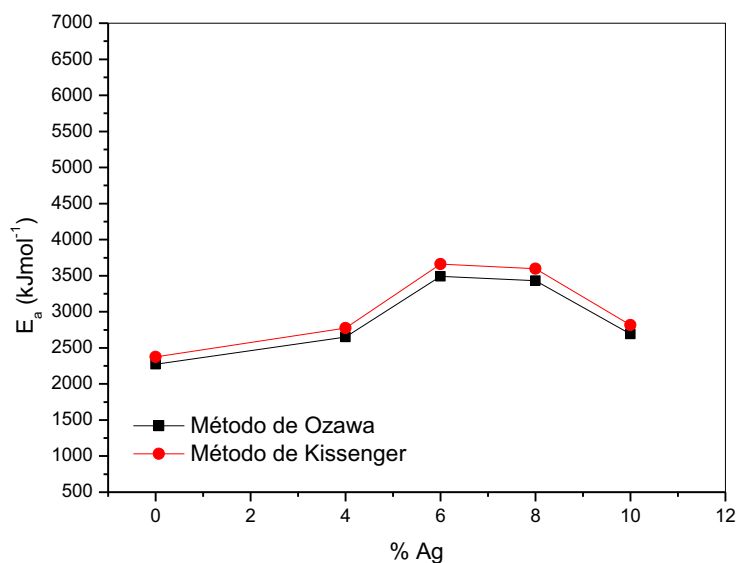
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 104 – Valores de energia de ativação obtidos pelos métodos de Kissinger e Ozawa para as ligas de Cu-10%Al-X%Ag (X = 0, 4, 6, 8 e 10), inicialmente submetidas a têmpera.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 105 – Valores de energia de ativação obtidos pelos métodos de Kissinger e Ozawa para as ligas de Cu-11%Al-X%Ag (X = 0, 4, 6, 8 e 10), inicialmente submetidas a têmpera.



Fonte: Elaborado pelo Autor

4.5. Estudo cinético não-isotérmico utilizando o método isoconversional (“model-free”).

Os valores da energia de ativação para a reação eutetóide reversa ($\alpha + \gamma_1$) $\rightarrow$ β obtidos pelos métodos de Ozawa e Kissinger para as ligas Cu-9%Al, Cu-10%Al e Cu-11%Al com e sem adições de Ag, foram muito maiores do que aqueles obtidos para a reação direta de decomposição eutetóide $\beta \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ em ligas de Cu-Al, usando métodos isotérmicos [79,80]. Essa grande diferença nos valores da energia de ativação pode estar associada com um processo em várias etapas durante o aquecimento contínuo das amostras. Para verificar esta possibilidade, foi utilizado o método isoconversional (“model-free”), que permite a verificação de processos complexos ou em múltiplas etapas através da variação dos valores da energia de ativação com a fração transformada ou fator de conversão[81].

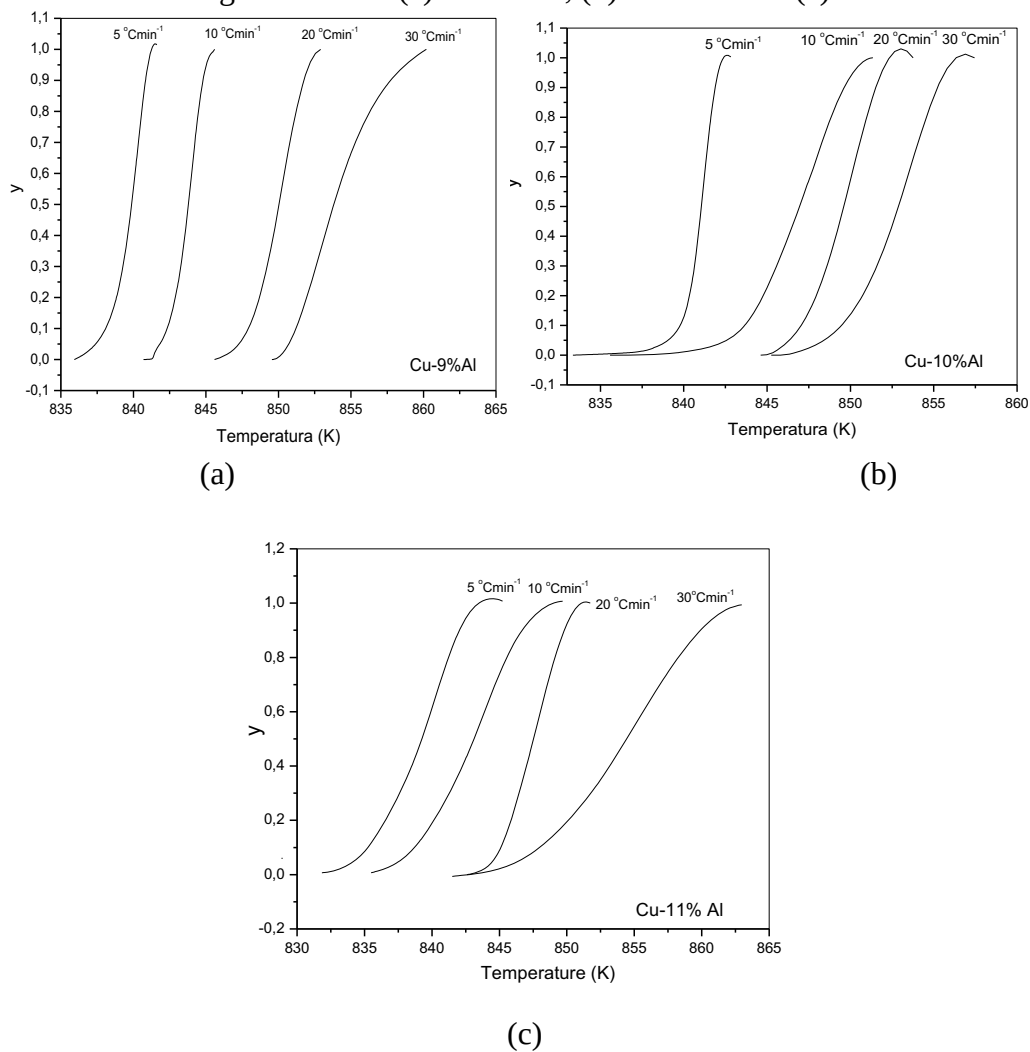
A análise da variação da energia de ativação E_y com a fração transformada (y) na reação eutetóide reversa, ($\alpha + \gamma_1$) $\rightarrow$ β foi feita aplicando-se o método isoconversional (“model-free”) nas curvas DSC das figuras 58, 65, 72, 82, 89 e 96 e considerando a equação (24). O intervalo de temperatura utilizado foi de 560 a 575 °C.

As figuras 106 e 107 mostram as curvas da fração transformada em função da temperatura em diferentes razões de aquecimento. Essas curvas possuem um formato

sigmoidal e a fração transformada, y , em qualquer temperatura T é dada por $y = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H}$, onde $\Delta H(t)$ é a área do efeito térmico desde o seu início até a temperatura $T(t)$ e ΔH é toda a área do efeito térmico.

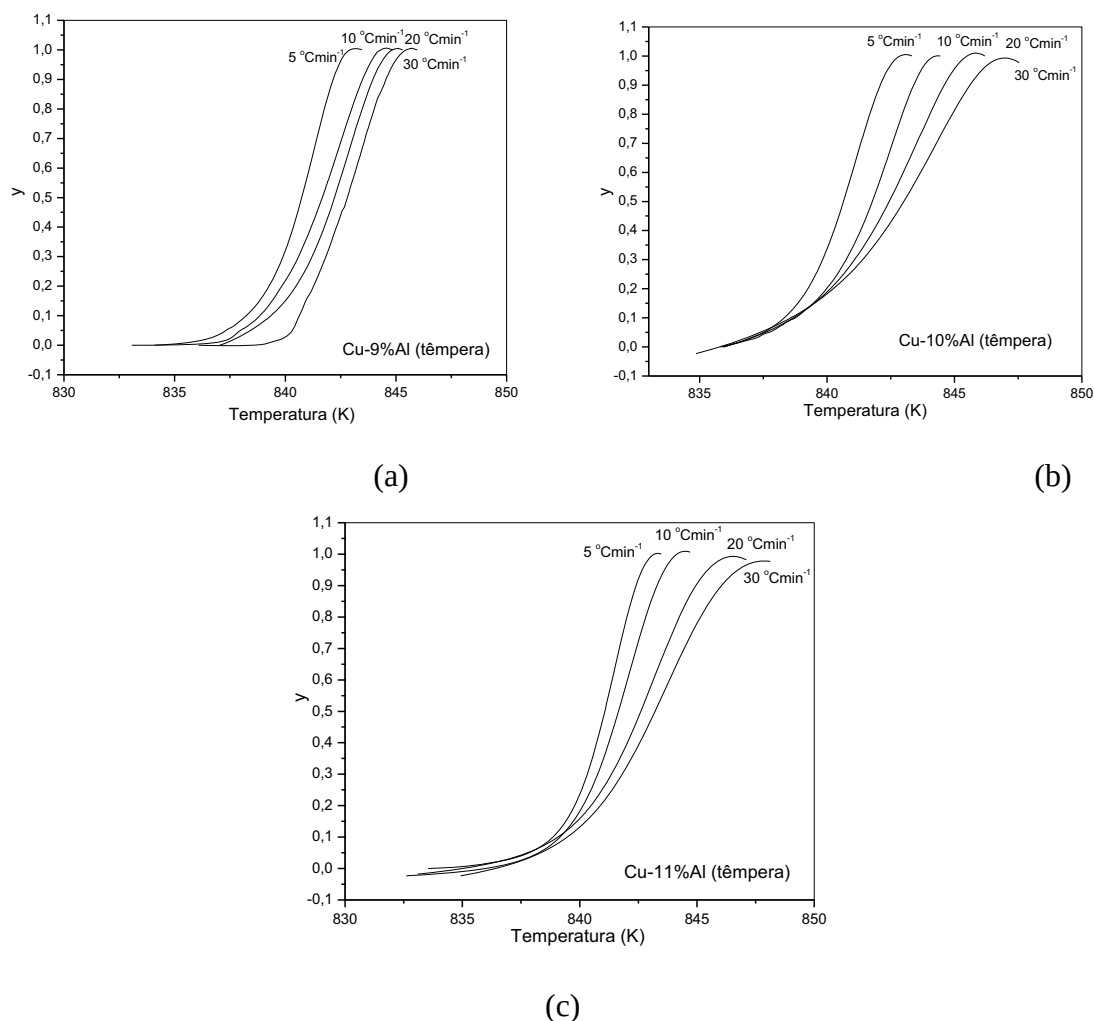
As figuras 108 e 109 mostram os gráficos ajustados de $\ln[\phi_i (dy/dT)_{y,i}]$ versus $1/T_{y,i}$ para as ligas submetidas ao recozimento e para as ligas submetidas a têmpera, respectivamente.

Figura 106. Curvas da fração transformada em função da temperatura para as ligas recozidas (a) Cu-9%Al, (b) Cu-10%Al e (c) Cu-11%Al.



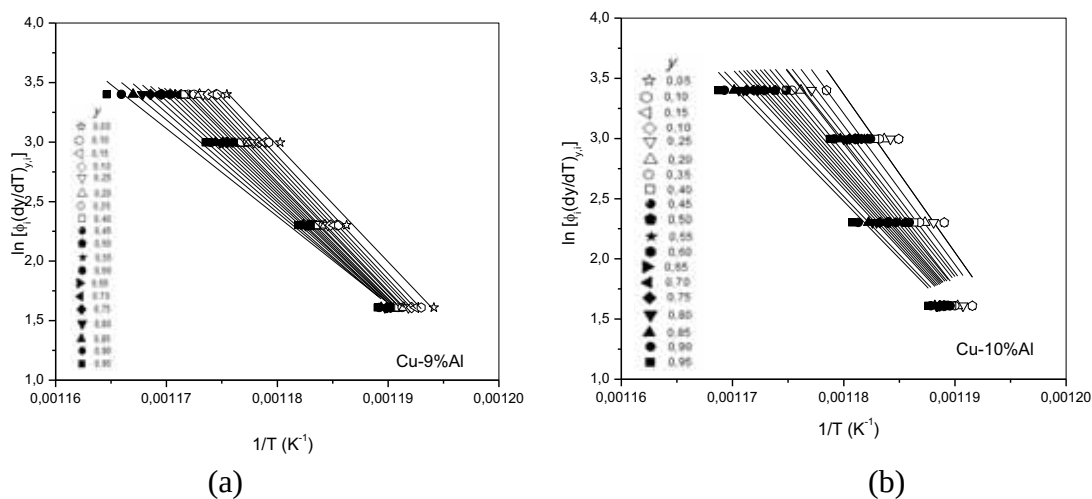
Fonte: Elaborado pelo Autor

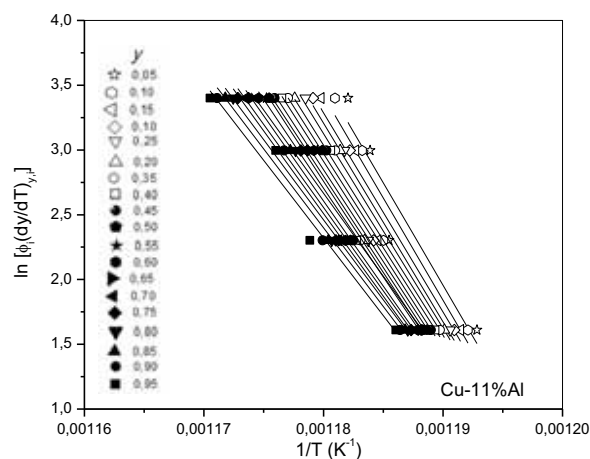
Figura 107. Gráficos da fração transformada em função da temperatura para as ligas submetidas a têmpera (a) Cu-9%Al, (b) Cu-10%Al e (c) Cu-11%Al.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 108. Gráficos ajustados para o cálculo da energia de ativação utilizando o método isoconversional (“model-free”) para as ligas submetidas ao recozimento: (a) Cu-9%Al, (b) Cu-10%Al, (c) Cu-11%Al.

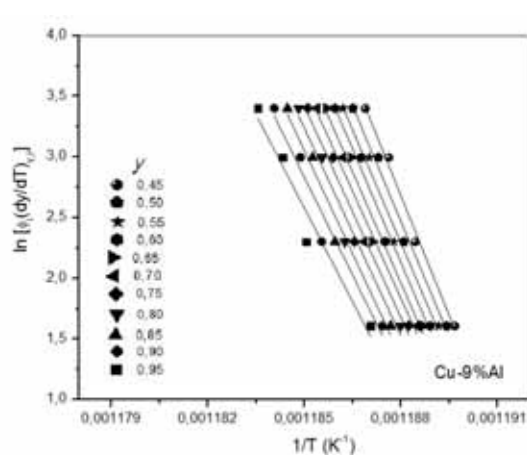




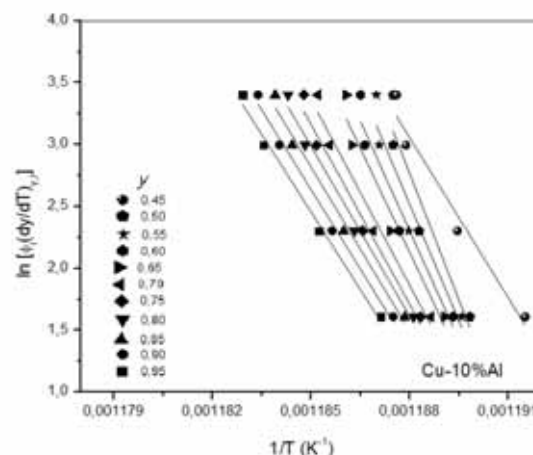
(c)

Fonte: Elaborado pelo Autor

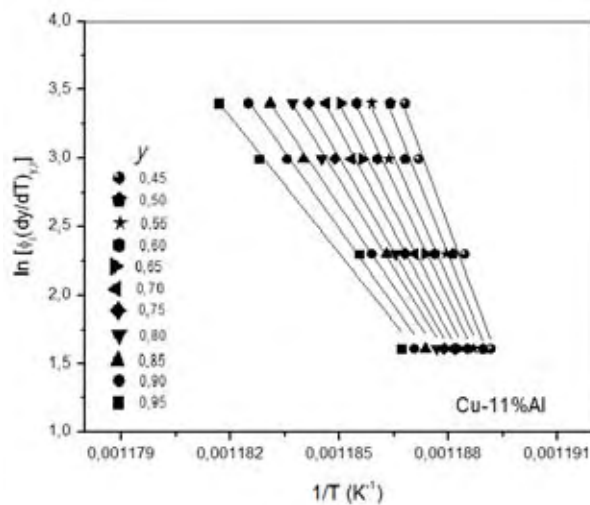
Figura 109. Gráficos ajustados para o cálculo da energia de ativação utilizando o método isoconversional (“model-free”) para as ligas submetidas a têmpera: (a) Cu-9%Al, (b) Cu-10%Al, (c) Cu-11%Al.



(a)



(b)



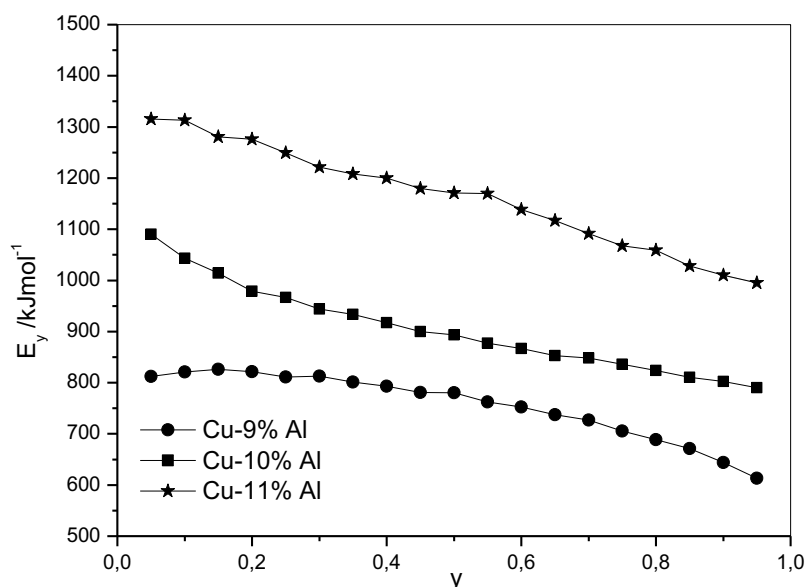
(c)

Fonte: Elaborado pelo Autor

As figuras 110 e 111 mostram os gráficos da variação da energia de ativação em função da fração transformada para as ligas recozidas e para as ligas submetidas a têmpera. O perfil das curvas da energia de ativação em função da fração transformada é semelhante para todas as ligas. O valor da energia diminui com o aumento da fração transformada. Os valores médios da energia de ativação, obtidos pelo método isoconversional (“model-free”) para as ligas Cu-9%Al, Cu-10%Al e Cu-11%Al (m/m), recozidas, foram respectivamente 755, 907 e 1159 e para as ligas submetidas a têmpera, foram respectivamente 4916, 4333 e 4181 kJmol⁻¹.

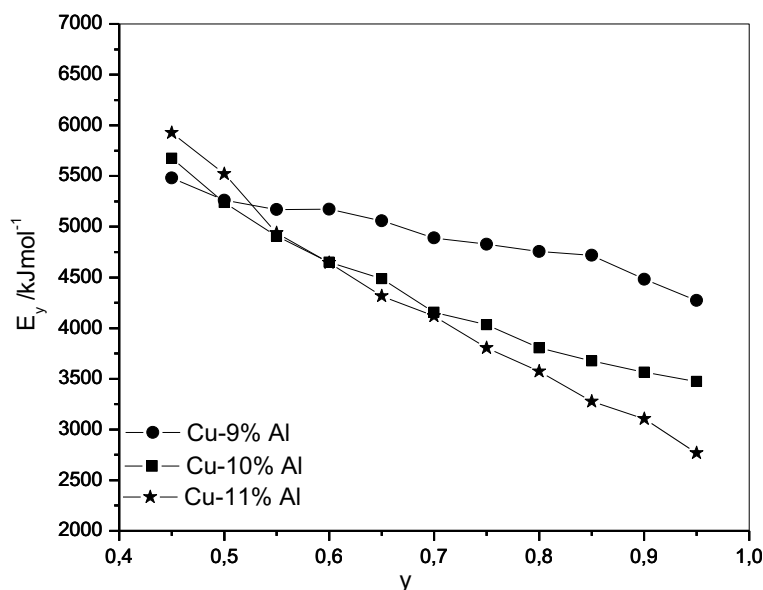
Os gráficos das figuras 110 e 111 mostram que a dependência da energia de ativação com o fator de conversão tem uma forma decrescente. Isto sugere um processo complexo envolvendo reações consecutivas e complicado por difusão[82,83]. Na reação eutetóide reversa ($\alpha + \gamma_1$) $\rightarrow \beta$ essas duas reações consecutivas podem estar relacionadas com a dissolução da fase perlítica antes da formação da fase β . Assim, o processo deveria se iniciar com a reação de maior energia de ativação e menor velocidade[82], a dissolução da fase perlítica.

Figura 110. Gráficos da energia de ativação em função da fração transformada obtidos pelo método isoconversional (“model-free”) para as ligas Cu-9%Al, Cu-10%Al e Cu-11%Al, recozidas.



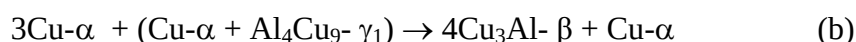
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 111. Gráficos da energia de ativação em função da fração transformada obtidos pelo método isoconversional (“model-free”) para as ligas Cu-9%Al, Cu-10%Al e Cu-11%Al, submetidas a têmpera.



Fonte: Elaborado pelo Autor

A reação eutetóide reversa completa nas ligas hipoeutetóides do sistema Cu-Al é $\alpha + (\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta + \alpha$ e durante o aquecimento contínuo a fase perlítica ($\alpha + \gamma_1$) combina com uma grande quantidade de α primária para produzir a fase β , junto com a parte remanescente da fase α . Assim, esta reação poderia também ser escrita da seguinte forma:



Então, durante o aquecimento, os átomos de Al da fase perlítica se combinam com os átomos de Cu da fase α para formar a fase β e a rota mais provável de difusão dos átomos de Al deve ser através da fase γ_1 , considerando que, na reação direta de decomposição eutetóide os precipitados de γ na fase β das ligas de Cu-Al são um exemplo de relação cúbica-cúbica e assim não deve haver dificuldade para a adição de átomos sobre a fase em crescimento, uma vez que a chegada do soluto na interface muda automaticamente a estrutura da matriz para aquela do precipitado[36]. A fonte de átomos de soluto para esta reação será a dissolução da fase perlítica. Sabe-se que a dissolução de um precipitado não corresponde ao inverso do crescimento, devido a diferenças no tempo de desenvolvimento dos campos de concentração ao redor do precipitado, resultantes da diferença no raio inicial. Durante o crescimento, o esgotamento do soluto na matriz ocorre imediatamente à frente da interface que está

avançando, enquanto durante a dissolução a concentração do soluto na matriz, em uma posição distante do precipitado, aumenta com o tempo, embora próximo do precipitado a concentração da solução diminua com o tempo. Considerando a forma dos precipitados, as velocidades de dissolução de precipitados esféricos e planares são semelhantes apenas nos instantes iniciais. A diferença básica entre as duas geometrias de partículas é que a área disponível para o transporte aumenta com a distância radial a partir do centro da esfera, mas não a partir de uma interface planar. Na maioria das situações práticas, a distribuição de precipitados é tal que os campos de difusão de cada um dos precipitados não se sobrepõem durante o processo de dissolução. Quando os precipitados têm raios ou espessuras iguais e são uniformemente espaçados na matriz, os campos de difusão podem se sobrepor e a cinética de dissolução se torna muito mais lenta[84]. Desta forma, a dissolução da fase perlítica é um processo que exige energia de ativação elevada. Além disso, a reação eutetóide reversa só pode ser analisada por métodos não-isotérmicos e o aquecimento contínuo do sistema impõe mudanças contínuas nas velocidades de dissolução e crescimento. Em uma transformação isotérmica, a velocidade de crescimento da fase perlítica se ajusta a um valor característico da temperatura de transformação[85], enquanto que sob condições não-isotérmicas a interface da transformação deve se ajustar às variações da temperatura.

Os valores da energia de ativação, obtidos no intervalo de temperatura de 560-575 °C para a reação eutetóide reversa $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$ em ligas hipoeutetóides do sistema Cu-Al, usando métodos não-isotérmicos, ficaram no intervalo de 600 a 1320 kJmol⁻¹ para as ligas submetidas ao recozimento e de 2750 a 5950 kJmol⁻¹ para ligas submetidas a têmpera. Esses valores são muito superiores aos obtidos para a reação direta de decomposição eutetóide $\beta \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$, usando métodos isotérmicos[79,86]. Isso já tinha sido observado por Kwarciak[80] para as ligas Cu-Al e Cu-Zn-Al, recozidas, que verificou também que esses valores eram ainda mais elevados quando calculados usando o grau de conversão (y). A discrepância entre os valores da energia de ativação para a reação eutetóide direta e a reação reversa pode estar relacionada com a dissolução da fase perlítica antes da formação da fase β .

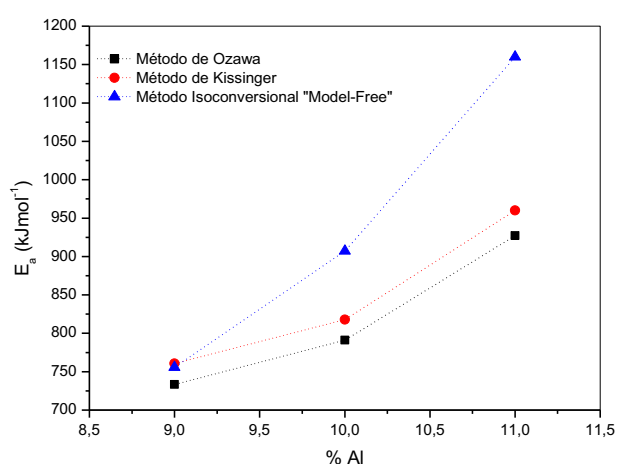
Quando a reação eutetóide direta $\beta \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ ocorre isotermicamente em sistemas eutetóides metal-metal como o sistema Cu-Al, em um sub-resfriamento ΔT abaixo da temperatura eutetóide, o caminho principal da difusão é ao longo do contorno em movimento. Considerando uma diferença de composição entre as fases β e γ_1 e uma

diferença equivalente entre a fase γ_1 e o contorno, admite-se que a difusão ocorre num gradiente descendente de concentração entre os centros das lamelas adjacentes. Admitindo ainda que os volumes molares são os mesmos em ambas as fases, β e γ_1 , a velocidade de crescimento aumenta com o decréscimo do espaçamento lamelar; a energia livre molar do produto bifásico aumenta, com a conseqüente redução na diferença de composição entre β e γ_1 . Deve existir um espaçamento lamelar crítico que reduz esta diferença de composição a zero e, neste espaçamento, tanto a fase produto como a fase β de alta temperatura terão a mesma energia livre e assim a reação seria reversível. Resultados experimentais relatados na literatura mostraram que existe um espaçamento constante para um dado resfriamento e que este espaçamento diminui com o aumento do sub-resfriamento, e conseqüentemente o espaçamento lamelar crítico diminui[36]. Na reação eutetóide reversa, $(\alpha+\gamma_1) \rightarrow \beta$, ocorrendo sob condições não-isotérmicas, o sub-resfriamento ΔT diminui com o tempo e isto deve corresponder a um aumento no espaçamento lamelar e a um possível aumento na diferença de composição entre β e γ_1 , aumentando assim a diferença na energia livre molar e a energia necessária para a dissolução da fase perlítica. Além disso, em ligas hipoeutetóides do sistema Cu-Al a fase perlítica está saturada da fase α e esta diferença de composição deve exigir alguma energia livre para monitorar a interface. Assim, a frente de reação deve se mover com mais rapidez do que a velocidade necessária para que o equilíbrio completo seja atingido e pode então surgir algum controle pela interface, perturbando assim a reação de formação da fase β .

As figuras 112 e 113 mostram os gráficos de variação da energia de ativação com a concentração de Al, obtidos para as ligas inicialmente recozidas (fig. 112) e inicialmente submetidas a têmpera (fig. 113). Nesses gráficos são mostrados os valores médios da energia de ativação obtidos pelo método isoconversional (“model-free”) e os valores da energia de ativação obtidos pelos métodos de Kissinger e Ozawa. Nesses gráficos pode-se observar um aumento no valor da energia de ativação com o aumento da concentração de Al, para as ligas recozidas e uma diminuição para as ligas submetidas a têmpera. Estas mudanças na energia de ativação devem estar relacionadas com o caminho da reação. Nas ligas inicialmente submetidas a recozimento, praticamente toda a fase perlítica resultante da decomposição da fase β participará da reação inversa e o aumento na concentração de Al irá aumentar a necessidade de mais átomos de Cu para formar a nova fase β , aumentando assim a energia de ativação para a

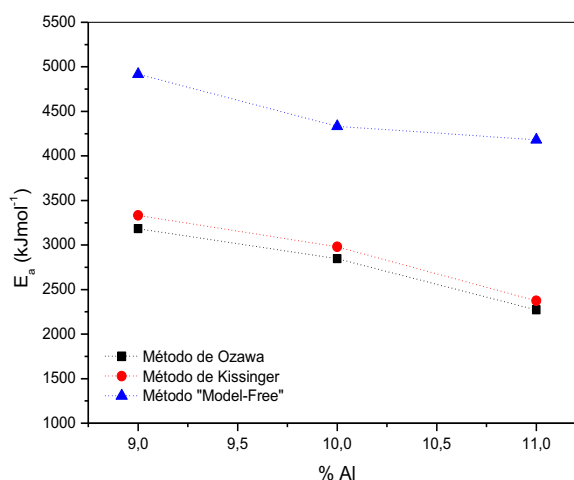
reação. Por outro lado, nas ligas inicialmente submetidas a têmpera a fase perlítica, que irá fornecer os reagentes para a reação inversa, é aquela que se originará a partir da reação de decomposição $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ de parte da fase β_1 resultante da reação martensítica reversa $\beta' \rightarrow \beta_1$ (figuras 82, 89 e 96) e, assim, apenas uma parte da fase β original irá participar na reação eutetóide reversa. Desta forma, a fração de Al relativa disponível para a formação da fase β será consideravelmente menor e o aumento na concentração de Al das ligas irá diminuir a energia de ativação para a reação[87].

Figura 112. Gráficos da variação da energia de ativação com a concentração de Al, obtidos para as ligas Cu-9%Al, Cu-10%Al e Cu-11%Al, recozidas. A linha pontilhada foi usada para ajudar na visualização.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 113. Gráficos de variação da energia de ativação com a concentração de Al, obtidos para as ligas Cu-9%Al, Cu-10%Al e Cu-11%Al, submetidas a têmpera. A linha pontilhada foi usada para ajudar na visualização.



Fonte: Elaborado pelo Autor

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para as ligas submetidas a recozimento indicaram que a presença de Ag não modifica a sequência de transformações nas ligas Cu-Al, mas introduz um novo evento térmico relacionado com a precipitação da prata retida no recozimento. Além disso, a presença da prata interfere na reação de dissolução da fase α na fase perlítica complexa ($\alpha+\gamma_1$), intensificando assim a reação $(\alpha+\gamma_1) \rightarrow \beta$.

Para as ligas inicialmente submetidas a têmpera observou-se que a precipitação da prata nas ligas Cu-9%Al-6%Ag, ocorre em dois estágios. A presença da prata interfere na reação de decomposição da fase martensítica e diminui a quantidade disponível da fase complexa ($\alpha+\gamma_1$) para a formação da fase β . As adições de Ag nas ligas Cu-11%Al modificam as microestruturas dessas ligas. A liga com a adição de 4%Ag apresenta uma microestrutura com placas aciculares e a partir da liga Cu-11%Al-6%Ag é possível observar a presença de “rosetas” características da fase β_1 mais ordenada.

Os valores da energia de ativação (E_a) obtidos para a reação eutetóide reversa pelos métodos de Kissinger e Ozawa foram bastante semelhantes. Para as ligas submetidas a têmpera, os valores de E_a obtidos foram maiores do que para as ligas inicialmente recozidas. Esse aumento no valor da energia de ativação deve estar relacionado com o caminho de reação de formação da fase β a partir da fase complexa ($\alpha+\gamma_1$). Para as amostras submetidas a recozimento prolongado o caminho reacional segue uma sequência de transformações mais simples $(\alpha+\alpha_2) \rightarrow (\alpha+\gamma_1) \rightarrow \beta$ e para as amostras submetidas a têmpera o caminho reacional é mais complexo, β' (ou β'_1) $\rightarrow \beta_1 \rightarrow (\alpha+\gamma_1) \rightarrow \beta$. As adições de Ag, em ligas do sistema Cu-Al, interferem nos valores da energia de ativação da reação eutetóide reversa. As alterações dos valores de energia de ativação podem também ser atribuídas às mudanças do comportamento do soluto da reação e da solubilidade da prata devido ao aumento do teor de alumínio na composição das ligas.

A análise da variação da energia de ativação E_y com a fração transformada (y) na reação $(\alpha+\gamma_1) \rightarrow \beta$, foi feita aplicando-se o método isoconversional (“model-free”). Os resultados mostraram que os valores da energia de ativação para a reação mudam com a concentração de Al e dependem dos caminhos de reação. A variação da E_y com a fração

transformada sugere um processo complexo, envolvendo reações consecutivas que devem estar relacionadas com a dissolução da fase perlítica antes da formação da fase β .

REFERÊNCIAS

- 1 CHRISTIAN, J. W. **The theory of transformations in metals and alloys - part II**. Oxford: Pergamon Press, 2002.
- 2 KULKARNI, S. D. Thermodynamics of martensitic and eutectoid transformations in the Cu-Al system. **Acta Metallurgica**, v. 21, p. 1461-1469, 1973.
- 3 MURRAY, J. L. The aluminium-copper system. **International Metals Reviews**, v. 30, p. 211-233, 1985.
- 4 KWARCIAK, J. Phase transformation in Cu-Al and Cu-Zn-Al alloys. **Journal of Thermal Analysis**, v. 31, p. 559-566, 1986.
- 5 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, p. 3083-3096, 2004.
- 6 KUSTOV, S. et al. Chemical and mechanical stabilization of martensite. **Acta Materialia**, v. 52, p. 4547-4559, 2004.
- 7 KUSTOV, S. et al. Pinning-induced stabilization of martensite: part I. Stabilization due to static pinning of interfaces. **Acta Materialia**, v. 52, p. 3075-3081, 2004.
- 8 NOVAK, V.; LANDA, M.; SITTNER, P. Development of elastic properties of Cu-based shape memory alloys during martensitic transformation. **Journal de Physique IV**, v. 115, p. 363-363, 2004.
- 9 ORGEAS, L. et al. Hysteretic behaviour of a Cu–Zn–Al single crystal during superelastic shear deformation. **Scripta Materialia**, v. 51, p. 297-302, 2004.
- 10 ARAUJO, C. J. de; GONZALEZ, C. H. On two-step strain-temperature behavior in Cu-Zn-Al shape memory alloys wire actuators. **Smart Materials & Structures**, v. 16, n. 3, p. 884-890, 2007.
- 11 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**, v. 462, p. 320-324, 2007.
- 12 AUGUET, C. et al. Metastable effects on martensitic transformation in SMA part 4. Thermomechanical properties of CuAlBe and NiTi observations for dampers in family house. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 88, n. 2, p. 537-548, 2007
- 13 YOSHIKAWA, S.; PAWLOW, I.; ZAJACZKOWSKI, W. M.; Quasi-linear thermoelasticity system arising in shape memory materials. **SIAM Journal on Mathematical Analysis**, v. 38, n. 6, p. 1733-1759, 2006.
- 14 KUSTOV, S. et al. Two-stage reverse transformation in β_1' martensite. **Scripta Materialia**, v. 46, p. 817-822, 2002.

- 15 SURESH, N.; RAMAMURTY, U. Effect of aging on mechanical behavior of single crystal Cu-Al-Ni shape memory alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 454, p. 492-499, 2007.
- 16 ZHANG, H. S.; KOMVOPOULOS, K. Thermomechanical effects on phase transformations in single-crystal Cu-Al-Ni shape memory alloys. **Journal of Materials Research**, v. 22, n. 4, p. 994-1003, 2007.
- 17 SADE, M. et al. Fatigue and martensite transitions in Cu-Zn-Al and Cu-Al-Ni single crystal: mechanical behaviour, defects and diffusive phenomena. **Smart Materials & Structures**, v. 16, n. 1, p. S126-S136, 2007.
- 18 WARLIMONT, H.; DELAEY, L. **Martensitic transformation in copper, silver and gold-based alloys**. Oxford: Pergamon Press, 1974.
- 19 KWARCIAK, J.; BOJARSKI, Z.; MORAWIEC, H. Phase transformation in martensite of Cu-12,4%Al. **Journal of Materials Science**, v. 21, p. 788-792, 1986.
- 20 SWANN, P. R.; WARLIMONT, H. The electron metallography and crystallography of copper-aluminum martensites. **Acta Metallurgica**, v. 11, p. 511-527, 1963.
- 21 ADORNO, A. T.; GUERREIRO, M. R.; BENEDETTI, A. V. Thermal behavior of Cu-Al alloys near the α -Cu-Al solubility limit. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 65, p. 221-229, 2001.
- 22 WANG, Q. Z. et al. Damping behavior of porous CuAlMn shape memory alloy. **Materials Letters**, v. 61, p. 2598-2600, 2007.
- 23 SHILO, D.; MENDELOVICH, A.; NOVAK, V. Investigation of twin boundary thickness and energy in CuAlNi shape memory alloy. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 19, p. 193113-193113, 2007.
- 24 ADIGUZEL, O. Smart materials and the influence of atom sizes on martensite microstructures in copper-based shape memory alloys. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 185, p. 120-124, 2007.
- 25 IBARRA, A. et al. Martensite nucleation on dislocations in Cu-Al-Ni shape memory alloys. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 10, p. 101907-101907, 2007.
- 26 PLANES, A. et al. Preface to the viewpoint set on: shape memory alloys. **Scripta Materialia**, v. 50, p. 181-186, 2004.
- 27 KUSTOV, S.; CESARI, E.; MORIN, M. On the instantaneous stabilization in Cu-Al-Be β_1' martensite. **Scripta Materialia**, v. 50, p. 219-224, 2004.
- 28 OTSUKA, K.; REN, X. Mechanism of martensite aging effect. **Scripta Materialia**, v. 50, p. 207-212, 2004.
- 29 PEREGRINA, J. L.; AHLERS, M. Stabilization and ferroelasticity in Cu-Zn based martensites. **Scripta Materialia**, v. 50, p. 213-218, 2004.

- 30 KUSTOV, S. et al. Athermal stabilization of Cu–Al–Be β_1' martensite due to plastic deformation and heat treatment. **Materials Science and Engineering A**, v. 373, p. 328-338, 2004.
- 31 MASSALSKI, T. B.; PEREPEZKO, J. H. Constitution and phase relationships in copper-silver-aluminium ternary system. **Zeitschrift fur Metallkunde**, v. 64, p. 176-181, 1973.
- 32 ADORNO, A. T.; CILENSE, M.; GARLIPP, W. Phase relationships in the copper-silver-aluminium ternary system, near the copper-rich corner. **Journal of Materials Science Letters**, v. 8, p. 281-284, 1989.
- 33 VILLARS, P.; PRINCE, A.; OKAMOTO, H. (Ed.). **Handbook of ternary alloy phase diagrams**. Materials Park: ASM International, 1997. v. 3.
- 34 GUILMANY, J. M. et al. A new Cu-based SMA with extremely high martensítica transformation. **Journal Physique IV (Colloque C2)**, v. 5, p. 361-365, 1995.
- 35 SANTOS, R. G. **Transformações de fases em materiais metálicos**. Campinas: Ed. UNICAMP, 2006.
- 36 DOHERTY, R. D. Diffusive phase transformations. In: CAHN, R. W.; HAASEN, P. (Ed.). **Physical metallurgy**. Amsterdam: Elsevier, 1996. v. 2, chap. 15.
- 37 CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. J. **Materials science and technology: a comprehensive treatment**. Weinheim: VCH, 1991. v. 2.
- 38 MaCKENZIE, R. C. Nomenclature in thermal analysis, part IV. **Thermochimica Acta**, v. 28, p. 1-6, 1979.
- 39 WENDLANDT, W. W. Thermal analysis techniques: a survey. **Thermochimica Acta**, v. 36, p. 393-394, 1980.
- 40 LIPTAY, G. Thermal analysis from a numerical aspect. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 25, n. 2, p. 235-241, 1982.
- 41 IMRAN, M. M. A. Thermal characterization of $\text{Se}_{85-x}\text{Sb}_{15}\text{Sn}_x$ ($10 \leq x \leq 13$) chalcogenide glasses. **Physica B**, v. 406, p. 4289-4295, 2011.
- 42 LLIYAS, A.; HAWBOLDT, K.; KHAN, F. Thermal stability investigation of sulfide minerals in DSC. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 814-822, 2010.
- 43 QIU, S. et al. Non-isothermal crystallization of monomer casting polyamide 6/functionalized MWNTs nanocomposites. **Polymer Bulletin**, v. 67, p. 1945-1959, 2011.
- 44 WENDHAUSEN P. A. P. **Análises térmicas**. Disponível em: <<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>>. Acesso em: 23 out. 2011.

- 45 SPEYER, R. F. **Thermal analysis of materials**. New York: Marcel Dekker, 1958.
- 46 BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**. London: Chapman and Hall, 1938.
- 47 IONASHIRO, M. **Giolito: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz, 2005.
- 48 SIMON, P. Isoconversional methods: fundamentals, meaning and application. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 76, p. 123-132, 2004.
- 49 WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. 3rd ed. New York: Wiley Interscience, 1986.
- 50 DOYLE, C. D. Estimating thermal stability of experimental polymers by empirical thermogravimetric. **Analytical Chemistry**, v. 33, p. 77-79, 1961.
- 51 BROWN, M. E.; DOLLIMORE, D.; GALWEY, A. K. **Reactions in the solid state (Comprehensive chemical kinetics)**. Amsterdam: Elsevier Science, 1980.
- 52 BORCHARDT, H. J.; DANIELS, F. The application of differential thermal analysis to the study of reactions kinetics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 79, p. 41-46, 1957.
- 53 OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of Chemical Society Japan**, v. 38, p. 1881-1886, 1965.
- 54 MARCONCINI, J. M.; OLIVEIRA, R. M. **Termogravimetria de cascas de arroz**. São Carlos: EMBRAPA, 2007. (Comunicado técnico, 89).
- 55 KISSINGER, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Analytical Chemistry**, v. 29, p. 1702-1706, 1957.
- 56 VYAZOVKIN, S. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analyses data. **Thermochimica Acta**, v. 520, p. 1-19, 2011.
- 57 OPFERMANN, J. R.; FLAMMERSHEIM, H. Some comments to the paper of J. D. Sewry and M. E. Brown: "Model-free" kinetic analysis? **Thermochimica Acta**, v. 397, p. 1-3, 2003.
- 58 VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 27, p. 1515-1532, 2006.
- 59 MINIC, D. M.; MARICIC, A.; ADNADEVIC, B. Crystallization of α -Fe phase in amorphous $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 473, p. 363-367, 2009.

- 60 RIOS, P. R.; GUIMARAES, J. R. C. Microstructural path analysis of athermal martensite. **Scripta Materialia**, v. 57, n. 12, p. 1105-1108, 2007.
- 61 FLYNN, J. H. The isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates. **Journal of Thermal Analysis**, v. 27, p. 95-102, 1983.
- 62 JUNGER, D. F. C. **Análise térmica de misturas de borracha natural e polibutadieno**: efeitos da elastomérica e da incorporação dos aditivos. 2007. 161 f. Tese (Doutorado em 2007) - Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- 63 ADORNO, A. T.; GUERREIRO, M. R.; BENEDETTI, A. V. Thermal behavior of Cu-Al alloys near the α -Cu-Al solubility limit. **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 65, p. 221-229, 2001.
- 64 MAGDALENA, A. G. et al. β phase transformations in the Cu-11mass%Al alloy with Ag additions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, p. 339-342, 2011.
- 65 SILVA, R. A. G. et al. Thermal behavior of the Cu-22.55at.%Al alloy with small Ag additions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 103, p. 459-463, 2011.
- 66 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G. Effect of Ag additions on the reverse martensitic transformation in the Cu-10mass%Al alloy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 83, p. 241-246, 2006.
- 67 CARVALHO, T. M. et al. Ag-rich phase precipitation in the Cu-9 mass% Al alloy with Ag additions. **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, p. 53-56, 2009.
- 68 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G.; CARVALHO, T. M. ($\alpha + \gamma_1$) complex phase formation in the Cu-10wt.%Al-6wt.%Ag Alloy. **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, p. 127-130, 2009.
- 69 MAGDALENA, A. G. et al. Effect of Ag concentrations on the thermal behavior of the Cu-10wt.%Al and Cu-11wt.%Al alloys. **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, p. 47-51, 2009.
- 70 SILVA, R. A. G. et al. Effect of Ag additions on the martensitic phase of the Cu-10%wt.Al alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 456, p. 5-10, 2007.
- 71 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G.; UTUNI, V. H. S. Pearlitic reaction in the Cu-10wt.%Al alloy with Ag additions. **Powder Diffraction Supplement**, v. 23, n. 2, p. S75-S80, 2008.
- 72 SWANN, P. R.; WARLIMONT, H. The electron metallography and crystallography of copper-aluminum martensites. **Acta Metallurgica**, v. 11, p. 511-527, 1963.
- 73 PAPAIZAM, J. M. A calorimetry study of precipitation in aluminum alloy 2219. **Metallurgical Transaction A**, v. 12, n. 2, p. 269-280, 1981.

- 74 ZHU, Y. T.; DEVLETIAN, J. H. Thermal stress and strain effects on phase transition temperatures in differential thermal analysis testing. **Mettallurgical Transaction A**, v. 23, p. 451-455, 1992.
- 75 FURLANI, A. M.; STIPCICH, M.; ROMERO, R. Phase decomposition in a β Cu-Zn-Al-Ti-B shape memory alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 392, p. 386-393, 2005.
- 76 HENDERSON, D. W. Thermal analysis of non-isothermal crystallization kinetics in glass-forming liquids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 30, p. 301-315, 1979.
- 77 MASSALSKI, T. B. (Ed.). **Binary alloys phase diagrams**. 2nd ed. Ohio: American Society for Metals, 1992.
- 78 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, p. 333-338, 2011.
- 79 KULKARNI, S. D. Mechanism and kinetics of eutectoid reaction in Cu-Al system. **Acta Metallurgica**, v. 21, p. 1539-1546, 1973.
- 80 KWARCIAK, J. Kinetics of phase transformations in Cu-Al and Cu-Zn-Al alloys. **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 31, p. 1279-1287, 1986.
- 81 VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. **Macromolecular Rapid Commun**, v. 27, p. 1515-1532, 2006.
- 82 VYAZOVKIN, S. Conversion dependence of activation energy for model DSC curves of consecutive reactions. **Termochimica Acta**, v. 236, p. 1-13, 1994.
- 83 VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Kinetics in solids. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 48, p. 125-149, 1997.
- 84 MARTIN, J. W.; DOHERTY, R. D.; CANTOR, B. **Stability of microstructure in metallic systems**. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- 85 CHEETHAM, D.; RIDLEY, F. The kinetics of isothermal and isovelocity pearlite growth in Cu-Al eutectoid alloy. **Mettallurgical and Materials Transactions A**, v. 4, p. 2549-2556, 1973.
- 86 CHEETHAM, D.; SALE, F. Interfacial enthalpy in eutectoid copper aluminium pearlite. **Acta Metallurgica**, v. 23, p. 1479-1483, 1975.
- 87 ADORNO, A. T. et al. Activation energy for the reverse eutectoid reaction in hypoeutectoid Cu-Al alloys. **Termochimica Acta**, v. 531, p. 35-41, 2012.