

**Universidade Estadual Paulista – UNESP
Instituto de Química**

**ESTUDO DA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DA
FASE MARTENSÍTICA NA LIGA Cu-10%Al COM ADIÇÕES DE Ag**

RICARDO ALEXANDRE GALDINO DA SILVA

Tese de Doutorado

Prof. Dr. Antonio Tallarico Vicente Adorno

Orientador

**Araraquara
2008**

Comissão Examinadora

- Prof. Dr. ANTONIO TALLARICO VICENTE ADORNO (Orientador)

Instituto de Química / UNESP / Araraquara

- Prof. Dr. ASSIS VICENTE BENEDETTI

Instituto de Química / UNESP / Araraquara

- Prof. Dr. DIMAS ROBERTO VOLLET

Instituto de Geociências e Ciências Exatas de Rio Claro / IGCE / Rio Claro

- Prof. Dr. SEBASTIÃO ELIAS KURI

Universidade Federal de São Carlos / UFSCar / São Carlos

- Prof. Dr. TOMAZ TOSHIMI ISHIKAWA

Universidade Federal de São Carlos/ UFSCar/ São Carlos

Ricardo Alexandre Galdino da Silva

1. Dados Pessoais

- 1.1. Nascimento: 29-05-1976
- 1.2. Nacionalidade: Brasileira
- 1.3. Naturalidade: Barretos-SP
- 1.4. Estado Civil: Solteiro
- 1.5. Filiação: Djalma Galdino da Silva e Nivalda Ferreira
- 1.6. Profissão: Químico
- 1.9. Endereço: Av. Cedral, 62 – Jardim América CEP – 14811-237
Araraquara – SP

2. Formação Acadêmica

- 2.1. Bacharel em Química, concluído em dezembro-2002 no Instituto de Química de Araraquara – UNESP.
- 2.2. Licenciado em Química, concluído em dezembro-2004, Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

3. Projetos Científicos

3.1. *Nome*: “Estudo do Efeito de Adições de Prata na Cinética de Precipitação na Liga Cu-9%Al”; *Período*: 08/2000 a 03/2002; *Agência Financiadora*: CNPq-Pibic (Iniciação Científica); *Situação*: concluído.

3.2. *Nome*: “Estudo da Influência de Adições de Prata no Comportamento Térmico da Liga Cu-10%Al”; *Período*: 05/2002 a 12/2002; *Agência Financiadora*: FAPESP (Iniciação Científica); *Situação*: concluído.

3.3. *Nome*: “Estudo da Cinética de Decomposição da Fase Martensítica na Liga Cu-10%Al com Adições de Ag”; *Período*: 02/2003 a 01/2008; *Agência Financiadora*: DS/CAPES (Doutorado direto); *Situação*: concluído.

3.4. *Nome*: “Estudo do Comportamento Termomecânico da Liga Cu-11%Al com Adições de Ag”; *Período*: 02/2008 a 01/2009; *Agência Financiadora*: Fapesp (Pós-doutorado); *Situação*: aguardando defesa de tese.

4. Prêmios

4.1. *Prêmio Ivo Giolito de Análise Térmica*, concedido ao trabalho “Estudo do Comportamento Térmico das Ligas Cu-10%Al e Cu-10%Al-4%Ag” pela Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria no III Congresso Brasileiro de Análise térmica e Calorimetria, realizado em Poços de Caldas – MG, em abril de 2002, classificado em 3^o lugar entre os quatro melhores trabalhos do congresso.

4.2. *Mênção Honrosa*, concedida ao trabalho “Efeito de Adição de Ag nas Transformações de fases da Liga Cu-10%Al” no XIV Congresso de Iniciação Científica da Unesp realizado no Câmpus de Presidente Prudente – SP, setembro de 2002, classificado entre os dez melhores trabalhos apresentados.

5. Trabalhos publicados e submetidos para publicação

1 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G.; MAGDALENA, A. G. Diffusion and interface controlled reactions in α (Cu-Al-Ag) alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v.441, p.119-123, 2007.

2 SILVA, R. A. G.; CUNIBERTI, A.; STIPCICH, M.; ADORNO, A. T. Effect of Ag additions on the martensitic phase of the Cu-10wt.%Al alloy. **Materials Science & Engineering A, Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing**, v.456, p.5-10, 2007.

3 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G.; MAGDALENA, A. G. Thermal behavior of α -(Cu-Al-Ag) alloys. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.87, p.759-762, 2007.

4 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G.; NEVES, T. B. Ag precipitation and dissolution reactions in the Cu-3wt.%Al-4wt.%Al alloy. **Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v.441, p.259-265, 2006.

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

- 6 ADORNO, A. T.; GÁRLIPP, W.; CILENSE, M.; SILVA, R. A. G. Order-disorder transformation in the Ni-4.49at.%Al alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v.414, p.55 - 59, 2006.
- 7 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G. Kinetics of martensite decomposition in the Cu-9Al-6Ag alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v.402, p.105 - 108, 2005.
- 8 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G. Phase transformations in the Cu-10wt.%Al alloy with Ag additions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.79, p.445 - 449, 2005.
- 9 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G. Reverse martensitic transformation in Cu-10wt.%Al-6wt.%Ag alloy. **Journal of Materials Science**, v.40, p.6217 - 6221, 2005.
- 10 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G. Isothermal decomposition kinetics in the Cu-9%Al-4%Ag. **Journal of Alloys and Compounds**, v.375, p.128 - 133, 2004.
- 11 ADORNO, A. T.; GUERREIRO, M. R.; SILVA, R. A. G. Kinetics of Ag-precipitates formation in Cu-Al-Ag alloys. **Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v.374, p.170 - 176, 2004.
- 12 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G. Thermal behavior of the Cu-10mass%Al and Cu-10mass%Al-4mass%Ag alloys. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.75, p.629 - 635, 2004.
- 13 ADORNO, A. T.; GUERREIRO, M. R.; SILVA, R. A. G. Aging kinetics in the Cu-8wt.%Al alloy with Ag additions. **Journal of Alloys and Compounds**, v.354, p.165 - 170, 2003.

- 14 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G. Effect of 4%massAg addition on the thermal behavior of the Cu-9%massAl alloy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.73, p.931 - 938, 2003.
- 15 ADORNO, A. T.; BENEDETTI, A. V.; SILVA, R. A. G.; BLANCO, M. Influence of the Al content on the phase transformation in Cu-Al-Ag alloys. **Revista Eclética Química**, v.28, p.33 - 37, 2003.
- 16 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G. Martensite ageing kinetics in the Cu-10wt.%Al and Cu-10wt.%Al-10wt.%Ag alloys. **Journal of Materials Science. (no prelo)** 2007.
- 17 Adorno, A. T.; Silva, R. A. G.; Utuni, V. H. S. Pearlitic reaction in the Cu-10wt.%Al alloy with Ag additions. **Powder Diffraction. (Submetido)** 2007.
- 18 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. (Submetido)** 2007.

Dedico...

...especialmente a minha mãe, D^a Nivalda, que num gesto de amor, carinho, incentivo e compreensão abriu mão de seus próprios objetivos para que eu alcançasse os meus.

Agradecimentos...

- a Deus que sempre está ao meu lado em todos os momentos.
- a minha mãe pela a oportunidade de estudar.
- 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 pela convivência.
- aos alunos da graduação ingressantes nos anos de 2005, 2006 e 2007 pela convivência.
- em especial a todos os professores que contribuíram para a minha formação.
- a todas as pessoas envolvidas com a Pós-graduação do Instituto de Química.
- ao LNLS por ter cedido sua infra-estrutura para realização de medidas de difração de raios X in situ.
- a professora Adela Cuniberti e ao Doutor Marcelo Stipchic, ambos do Instituto de Física de Materiales – Tandil – Argentina, pela colaboração na discussão dos resultados de tensão-deformação.
- à Capes pela bolsa concedida.

Índice

Resumo	12
Abstract	13
1. Introdução e revisão bibliográfica	14
1.1. Transformações de fase	14
1.1.2. Transformações difusivas	15
1.1.2.1. Curvas de energia livre de fases estáveis e não-estáveis	21
1.1.2.2. Os dois tipos de transformações de Gibbs	22
1.1.2.3. Transformações de primeira ordem e de ordem superior	24
1.1.2.4. Difusão de longo e de curto alcance	24
1.1.3. Transformações martensíticas ou não-difusivas	26
1.2. Ligas à base de cobre	30
1.2.1. Transformações de fase em ligas do sistema Cu-Al	31
1.2.2. Adições de Ag às ligas do sistema Cu-Al	32
1.3. Análise da cinética das transformações de fase	32
1.3.1. Medidas de dureza como ferramenta no estudo da cinética de transformações de fase	34

2. Objetivos	36
2.1. Objetivo principal	36
2.2. Objetivos específicos	36
3. Parte experimental	36
4. Resultados e discussão	39
4.1. Efeito de adições de Ag nas transformações de fase da liga Cu-10%Al	39
4.2. Efeito de adições de Ag na transformação martensítica reversa da liga Cu-10%Al	51
4.3. Estudo da influência de adições de Ag na variação da microdureza da liga Cu-10%Al	74
4.4. Influência de adições de prata no envelhecimento da liga Cu-10%Al	96
4.5. Influência de adições de prata na cinética isotérmica de envelhecimento da liga Cu-10%Al	119
4.6. Estudo da cinética de precipitação da fase α na liga Cu-10%Al-6%Ag utilizando o método não-isotérmico	130
5. Conclusões	137
6. Referências	139

Resumo

Neste trabalho a cinética de decomposição da fase martensítica na liga Cu-10%Al com adições de 4, 6, 8 e 10%Ag foi estudada usando calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise térmica diferencial (DTA), termodilatometria (TD), microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios X (DRX), análise por dispersão de energias de raios X (EDX), medidas de variação da microdureza com a temperatura de têmpera e o tempo de envelhecimento e medidas de tensão-deformação.

Os resultados obtidos indicaram a presença de uma etapa intermediária de reação nas ligas com 4 a 8%Ag, no intervalo de temperaturas de 200 a 300 °C, e essa etapa foi atribuída ao consumo da fase α desordenada. A presença da prata retardou a reação de decomposição eutetóide e intensificou o efeito de estabilização da fase martensítica no intervalo de temperatura e tempo considerados nesse estudo. Esse efeito de estabilização foi atribuído à redistribuição dos átomos de Ag como defeitos de estrutura, aumento do número de pares Cu-Al devido à interação Ag-Al e à redistribuição de átomos de Al ao redor de um átomo de Cu na sub-rede do cristal martensítico. Todos esses efeitos combinados diminuem a energia livre da fase martensítica e contribuem para o aumento da temperatura da transformação reversa. Para as ligas Cu-10%Al com e sem adições de prata a seqüência de reações durante o envelhecimento das amostras é composta das seguintes etapas: consumo da fase α seguida do ordenamento da martensita. A velocidade da reação de consumo da fase α depende da concentração de prata e uma mudança considerável na velocidade da reação de ordenamento da martensita é observada apenas para a liga com 10%Ag. Os valores das energias de ativação para os processos indicaram que a reação $(\alpha + \beta') \rightarrow \beta'$ é a etapa dominante e que este processo é assistido por difusão de vacâncias retidas na têmpera.

Abstract

In this work, the kinetics of martensitic phase decomposition in the Cu-10wt.%Al alloy with additions of 4, 6, 8 and 10 wt.%Ag was studied using differential scanning calorimetry (DSC), differential thermal analysis (DTA), thermodilatometry (TD), optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD), energy dispersive X-ray analysis (EDX), microhardness changes measurements with temperature and time and stress-strain measurements. The results indicated the presence of an intermediate reaction step for alloys with Ag additions up to 8wt.% in the temperature range between 200 and 300 °C, attributed to the consumption of the disordered α phase. The presence of Ag retarded the eutectoid decomposition reaction and enhanced the stabilization of the martensitic phase, in the time and temperature ranges considered. This stabilization effect was attributed to Ag atoms redistribution as structure defects, increase in the numbers of Cu-Al pairs due to Ag-Al interaction and to the Al atoms redistribution around one Cu atom at the sub-lattice of the martensitic crystal. The combination of these effects decreases the martensitic phase free energy and increases the reverse transformation temperature. The proposed reactions sequence for the aging of Cu-10wt.%Al alloy with and without Ag additions is the consumption of the α phase followed by the martensitic phase ordering. The rate of the α phase consumption reaction depends on the Ag concentration and a remarkable change in the martensitic phase ordering reaction rate is only observed for the addition of 10wt.%Ag. The obtained activation energy values indicated that the $(\alpha + \beta') \rightarrow \beta'$ reaction, assisted by quenched-in vacancies migration, is the dominant step.

1. Introdução e revisão bibliográfica

1.1. Transformações de fase

As transformações de fase no estado sólido são bastante relevantes para a metalurgia física, já que quase todas as ligas industriais são homogeneizadas depois da fundição do material para melhorar as suas propriedades. A homogeneização das ligas geralmente altera a sua microestrutura através de uma deformação seguida da recuperação de suas características microestruturais por um processo de recristalização ou por algum tipo de transformação de fase. Dois tipos principais de transformações de fase podem ser encontrados na literatura: as transformações polimórficas e as reações de precipitação. Em uma transição polimórfica, como aquela verificada no ferro, cobalto ou titânio, ocorre uma mudança da estrutura cristalina do metal. Isto afeta todos os átomos da liga e tem uma importância muito grande para a microestrutura do material. Em uma reação de precipitação, que é muito importante em ligas à base de alumínio, cobre e níquel, que possuem a mesma estrutura cristalina até o ponto de fusão, o método principal de modificação estrutural é a formação de ligas com elementos que sejam solúveis no metal base em temperaturas elevadas, mas que precipitam em temperaturas mais baixas. As partículas formadas em temperaturas mais baixas (fase nova) são chamadas de precipitados. Este nome está associado com as reações em soluções líquidas, que quando saturadas podem formar sólidos cristalinos, e que por sua vez, por serem mais densos que a solução líquida, formam o chamado corpo de fundo ou precipitado. Nenhum movimento associado com a ação da gravidade, como ocorre nas soluções líquidas, é esperado para as soluções sólidas. Em uma reação de precipitação no estado sólido, há uma mudança na estrutura da liga que, por exemplo, passa do campo monofásico da fase α para o campo bifásico ($\alpha+\beta$). Para que o crescimento do precipitado da fase β ocorra é necessário uma mudança na composição da fase matriz e, em casos onde as duas fases têm estruturas diferentes, é preciso também uma reação interfacial na qual todos os átomos que estão para formar a fase β passam por uma mudança estrutural. Em algumas reações de precipitação, tais como aquelas que formam as zonas de precipitados conhecidas como Guinier-Preston (GP), as duas fases têm a mesma estrutura e orientação. Em tais casos, nenhuma reação interfacial é

necessária para que a fase precipitada cresça, mas apenas uma mudança na composição da liga. Em todas as reações polimórficas e na maioria das reações de precipitação, dois tipos de migração interfacial entre duas fases cristalinas podem ocorrer. No primeiro destes, os átomos termicamente ativados “saltam” através da interface produzindo um mecanismo difusivo. No segundo tipo, o cristal produto da reação cresce dentro da fase matriz por um movimento de cisalhamento coordenado (martensítico) de todos os átomos da interface. Devido às características deste movimento coordenado das interfaces, as transformações que apresentam este tipo de mecanismo interfacial são chamadas de “militares” e, por consequência, aquelas do primeiro tipo (difusivo) são chamadas de “civis”. Ainda é possível encontrar na literatura outros termos que descrevem as mesmas transformações tais como: “reconstrutiva”, para as transformações termicamente ativadas (difusivas) e “displacivas”, para as transformações que ocorrem por movimento de cisalhamento coordenado.

1.1.2. Transformações difusivas

As transformações estruturais geralmente ocorrem à temperatura e pressão constantes, por um mecanismo de redução da energia de Gibbs, G , da fase produto, quando comparada com a fase matriz. A definição de G é:

$$G = H - TS \quad (1)$$

onde T é a temperatura absoluta, S é a entropia e H a entalpia que é definida por:

$$H = U + PV \quad (2)$$

U é a energia interna, P é a pressão, V é o volume do material. Na transformação entre fases condensadas, o segundo destes termos (PV) é desprezível em relação ao primeiro termo (U). Dessa forma, a diferença entre as energias de Gibbs (G) e de Helmholtz (F) torna-se insignificante, pelo menos quando se considera o trabalho feito contra a pressão externa. Sendo assim, o símbolo F (*energia livre de Helmholtz*) será usado para a função

termodinâmica que é minimizada durante uma transformação de fase e que pode ser definida como:

$$F = U - TS \quad (3)$$

Para uma transformação polimórfica a partir de uma fase α matriz para uma fase β produto, a força motriz, em joule por unidade de volume, que tem unidades equivalentes à pressão, em Newton por unidade de área, é dada em termos das mudanças na energia interna, $\Delta U_{\alpha\beta}^V$ e na entropia, $\Delta S_{\alpha\beta}^V$:

$$\Delta F_{\alpha\beta}^V = \Delta U_{\alpha\beta}^V - T\Delta S_{\alpha\beta}^V \quad (4)$$

Na temperatura de equilíbrio, T_e , $\Delta F_{\alpha\beta}^V$ é zero e, portanto, se $\Delta U_{\alpha\beta}^V$ e $\Delta S_{\alpha\beta}^V$ são efetivamente constantes, em um sub-resfriamento constante $\Delta T = (T_e - T)$, a força motriz para a transição de fase é dada por:

$$\Delta F_{\alpha\beta}^V = \Delta U_{\alpha\beta}^V (\Delta T / T_e) \approx \Delta H_{\alpha\beta}^V (\Delta T / T_e) \quad (5)$$

Para sub-resfriamentos baixos é razoável admitir que $\Delta U_{\alpha\beta}^V$ e $\Delta S_{\alpha\beta}^V$ são constantes, mas para sub-resfriamentos mais elevados, deve ser feita uma correção na equação (5) sempre que os calores específicos das duas fases forem diferentes.

A tabela 1 fornece alguns valores típicos das variações do calor latente, $\Delta H_{\alpha\beta}^V$, de algumas transformações de fase. Nesta tabela pode-se observar que a força motriz para uma transição polimórfica no estado sólido é muito menor que aquela verificada para uma solidificação, considerando-se o mesmo sub-resfriamento.

Para uma reação de precipitação em uma liga binária AB, tal como aquela descrita pela curva de composição em função da energia livre da figura 1, as variações da energia livre podem ser facilmente encontradas. A variação global da energia livre, por mol da liga, é $I \rightarrow J$, onde J está situado sobre a tangente comum às duas curvas de energia livre.

Entretanto, a variação da energia livre por mol de precipitado é $K \rightarrow L$, onde K está situado sobre a tangente que toca a fase α em I , a composição da liga. Os interceptos M e N das tangentes na fração atômica de B , C_B , de $C_B = I$, são as energias livre molares parciais, \overline{F}_B , também chamadas de potenciais químicos, μ_B , do componente B na fase α em frações atômicas proporcionais a C_o e C_α respectivamente.

A partir de uma solução termodinâmica padrão:

$$\overline{F}_B(C_o) = F_B^o + RT \ln a_B(C_o) \quad (6)$$

$$\overline{F}_B(C_\alpha) = F_B^o + RT \ln a_B(C_\alpha) \quad (7)$$

onde F_B^o é a energia livre de B puro no seu estado padrão, R é a constante dos gases e a_B é a atividade de B na fase α nas duas composições C_o e C_α . $M \rightarrow N$ é dado então por:

$$MN = \overline{F}_B(C_\alpha) - \overline{F}_B(C_o) = RT \ln \frac{a_B(C_\alpha)}{a_B(C_o)} \quad (8)$$

Se α é uma solução diluída com C_o e $C_\alpha \ll 1$, como no diagrama de fases da figura 2 e em muitas ligas comerciais, o coeficiente de atividade de B na fase α , f_B , é constante (Lei de Henry) e, portanto a equação 8 torna-se:

$$MN = \overline{F}_B(C_\alpha) - \overline{F}_B(C_o) = RT \ln \frac{C_\alpha}{C_o} \quad (9)$$

já que, $a_B(C_o) = f_B C_o$.

Se novamente, como na figura 2, β é uma solução sólida terminal diluída de A em B , então KL na figura 1 é efetivamente MN , e a força motriz por mol do precipitado, $\Delta F_{\alpha\beta}^M$, ou por unidade de volume do precipitado, $\Delta F_{\alpha\beta}^V$, são dadas por:

$$\Delta F_{\alpha\beta}^M = RT \ln(C_\alpha / C_o) \quad (10)$$

ou

$$\Delta F_{\alpha\beta}^V = \{RT / V^M\} \ln(C_\alpha / C_o) \quad (11)$$

Já que $C_\alpha < C_o$ em uma solução supersaturada, $\Delta F_{\alpha\beta}^M$ e $\Delta F_{\alpha\beta}^V$ são ambos negativos. Em algumas ligas a fase precipitante β é um composto intermetálico e, portanto C_β é significativamente < 1 , tanto que uma correção deve ser feita na equação (10), dando:

$$\Delta F_{\alpha\beta}^M = \frac{C_\beta - C_\alpha}{1 - C_\alpha} RT \ln(C_\alpha / C_o) \quad (12)$$

Para a precipitação de uma fase intermetálica, tal como Al_6Mn , a partir de uma solução sólida rica em alumínio, o efeito da modificação da equação (10) para a equação (12) é uma diminuição significativa da força motriz, de aproximadamente $1/7$ para o Al_6Mn . Uma versão extrema deste efeito é encontrada para o crescimento da ferrita, α , a partir da austenita, γ , em uma liga Fe-C com baixa concentração de carbono. Uma vez que o precipitado é pouco enriquecido de soluto, a forma da equação obtida anteriormente é levemente modificada para,

$$\Delta F_{\alpha\beta}^M \approx \frac{C_\gamma - C_\alpha}{C_\gamma} RT \ln \frac{1 - C_\gamma}{1 - C_o} \quad (13)$$

onde a composição é dada em frações atômica do soluto, que neste caso é o carbono.

A força motriz baixa para esta reação, mesmo quando a liga é resfriada de forma adequada no campo bifásico ($\alpha + \gamma$) e a fração do volume de α fica em torno de 0,5 ou mais, torna este processo muito diferente da maioria das reações de precipitação. Esta diferença surge do fato da força motriz para nucleação, $\Delta F_{\alpha\beta}^M$, da ferrita ser muito pequena, enquanto que a fração de volume da nova fase, que promove o processo difusional, é muito grande. Isto é, para a formação da ferrita a partir da austenita e em outras transformações de fase

em matriz equivalente, a nucleação da nova fase tem uma força motriz muito mais baixa, enquanto que o crescimento é conduzido muito mais rápido que na maioria das reações de precipitação.

Finalmente, é importante destacar que quando a fase matriz não é uma solução sólida diluída terminal, o coeficiente de atividade (f_B) não é constante. Sendo assim, é preciso que seja feita uma correção para este efeito, que fornece:

$$\Delta F_{\alpha\beta}^M \approx \frac{C_\beta - C_\alpha}{1 - C_\alpha} \frac{RT}{\varepsilon_\alpha} \ln \frac{C_\alpha}{C_o} \quad (14)$$

Aqui ε_α é o fator de não-idealidade derivado por estudos de difusão. Este termo pode ser muito significativo, pois quando $\varepsilon_\alpha \neq 1$, a fase matriz da qual o precipitado está sendo formado é uma fase intermediária, tal como a fase β em ligas de Cu-Zn ou Cu-Al ou ainda uma fase intermetálica ordenada, como α_2 do sistema Ti-Al.

Tabela 1. Calores latentes de algumas transformações de fase.

Elemento	Transformação	Calor latente da transformação (kJ/g)	T _e (K)
Fe	líquido→sólido	-15,5	1809
Ti	líquido→sólido	-18,9	2133
Fe	Austenita→ferrita	-0,9	1183
Ti	bcc→hcp	-3,5	1155

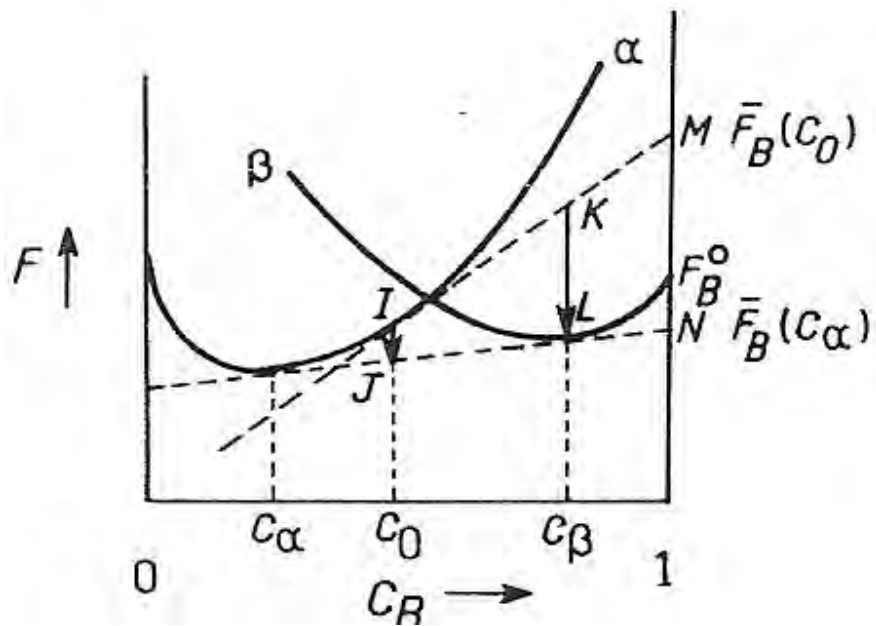


Figura 1. Curva de variação da energia livre em função da composição das fases α e β [1].

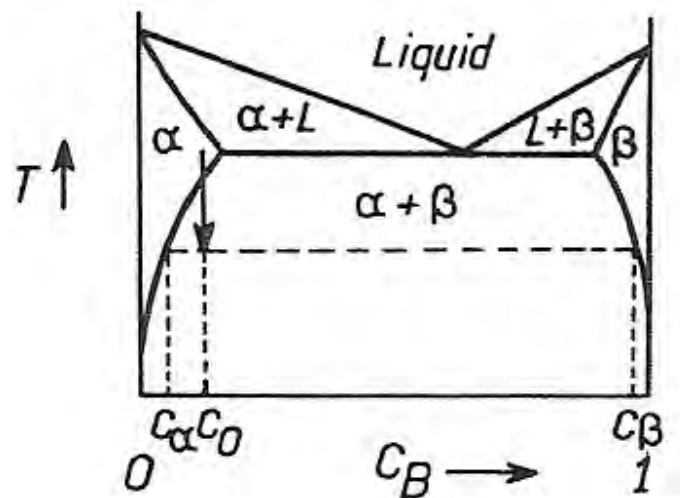


Figura 2. Diagrama de equilíbrio obtido a partir da figura 1 [1].

1.1.2.1 Curvas de energia livre estáveis e não-estáveis

As curvas de energia livre em função da composição, mostradas na figura 1, são ambas de fases estáveis ou ao menos metaestáveis, uma vez que qualquer composição sobre a curva de energia livre cuja curvatura, d^2F/dC^2 , é positiva não pode reduzir espontaneamente sua energia livre, exceto pela nucleação de diferentes fases. Em um diagrama de fases, como aquele mostrado na figura 3, onde uma fase α abaixo de uma temperatura crítica T_c se decompõe em uma fase α' rica em soluto e uma fase α'' pobre em soluto, a curva da energia livre em função da composição é instável abaixo de T_c , figuras 3 e 4. Esta instabilidade surge, em parte, do fato da curvatura de d^2F/dC^2 , ser negativa. Dentro desta região “espinodal”, uma liga de composição i pode separar-se em j e k , e então, reduzir sua energia livre. Isto pode ocorrer não apenas se α' e α'' são fases estáveis, mas também quando, como na figura 3, abaixo de T_2 , há ainda uma fase β mais estável. A formação da fase β necessita que o sistema supere uma barreira de ativação. Neste caso, a região enriquecida de soluto α'' , embora metaestável com respeito a β , será produzida quando a sua velocidade de formação for maior que a cinética de nucleação e crescimento da fase β estável. Tais regiões enriquecidas de soluto α'' , compartilhando a mesma rede cristalina que α' , são conhecidas como zonas de Guinier-Preston (GP).

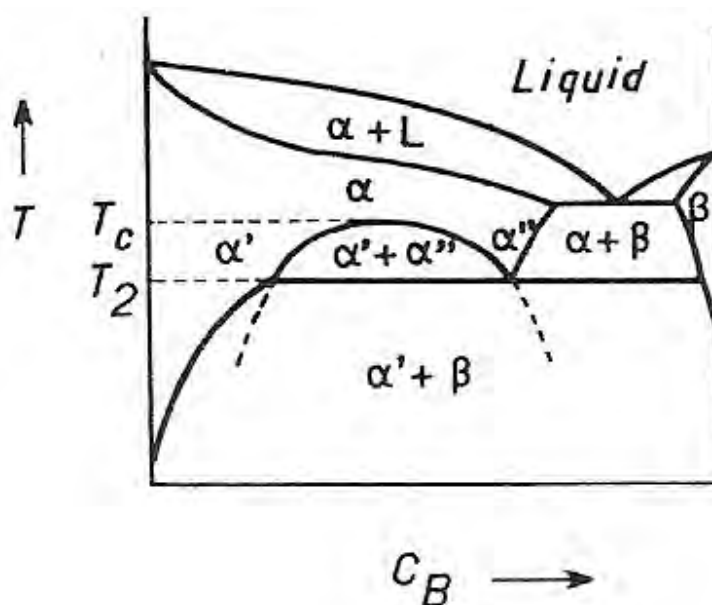


Figura 3. Diagrama de equilíbrio ilustrando a formação de imiscibilidade no estado sólido [1].

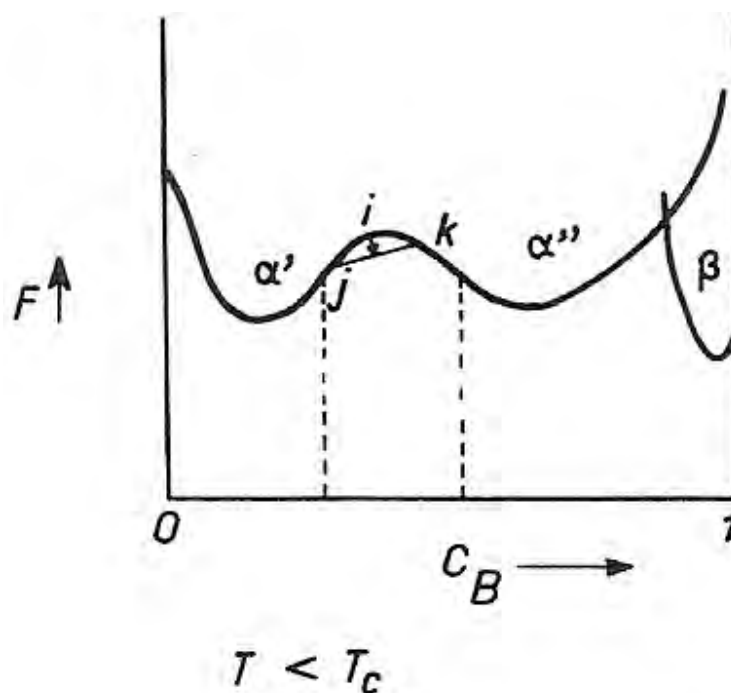


Figura 4. Curva de variação da energia livre em função da composição obtida a partir do diagrama da figura 3 [1].

1.1.2.2. Os dois tipos de transformações de Gibbs

Nas figuras 3 e 4 é possível ver a distinção entre os dois tipos de transformações que foram objetos de estudo de J. Willard Gibbs. No primeiro tipo destas reações (tipo I), que são geralmente descritas como reações de nucleação e crescimento, uma pequena região de nova fase, tal como a fase β , é formada a partir da matriz. Na nova região, o núcleo tem sua composição e/ou estrutura completamente diferente da fase matriz α . O núcleo é separado da fase matriz por uma interface que possui uma energia interfacial (σ) cuja unidade é J/m^2 . A magnitude da mudança local de estrutura e/ou composição pode ser considerada como grande, mas espacialmente localizada em uma pequena parte da matriz que foi transformada. A maior parte da matriz permanece completamente não-transformada, ao menos inicialmente, enquanto o subsequente crescimento dos núcleos na matriz ocorre. Estas transformações de nucleação e crescimento também são conhecidas como transformações heterogêneas ou descontínuas. Entretanto, a nucleação heterogênea e a

precipitação descontinua têm significados bastante específicos e diferentes dentro da área das reações de nucleação e crescimento. Portanto, não é indicado o uso destes nomes para a classe de transformações de Gibbs do tipo I.

O segundo tipo de transformação ocorre por uma flutuação da composição de uma liga dentro de uma região instável de sua curva de energia livre. O resultado de uma flutuação na composição é que uma região de composição inicialmente uniforme desenvolve uma “onda de composição” cuja amplitude cresce com o tempo, figura 5, mas com um comprimento de onda constante, ao menos inicialmente. Este segundo tipo de reação, uma transformação de Gibbs do tipo II, onde a variação inicial na composição em alguma região local é pequena, mas a flutuação da composição é deslocalizada no espaço, é geralmente chamada “decomposição espinodal”, pelo menos quando o comprimento de onda é significativamente mais longo que o diâmetro de um átomo. Quando o comprimento de onda é da ordem do diâmetro de um átomo, o sistema é conduzido à formação de uma solução sólida ordenada e a transformação é então chamada de ordenamento contínuo. A decomposição espinodal ocorre em muitas reações de precipitação em ligas de Al-Zn. Para as transformações do tipo II o termo transformação contínua é o nome mais comum para ambas reações de precipitação e ordenamento.

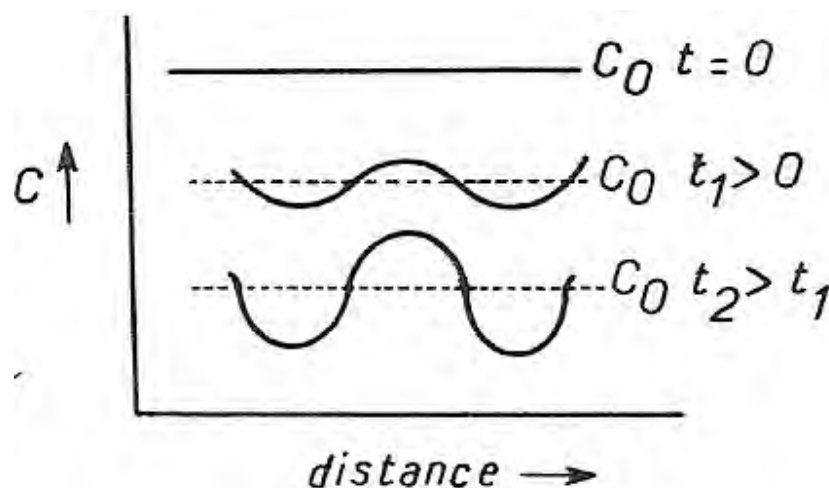


Figura 5. Variação na distribuição do soluto durante uma precipitação contínua [1].

1.1.2.3. Transformações de primeira ordem e de ordem superior

Na maioria das transformações estruturais ocorre uma mudança descontínua do coeficiente angular da curva de energia livre em função da temperatura quando há uma mudança de estrutura na temperatura de equilíbrio, como mostrado na figura 6. Este tipo de transformação é descrito como uma transição de primeira ordem, uma vez que há uma descontinuidade na derivada primeira, dF/dT , e portanto uma variação descontínua na energia livre, fornecendo um calor latente finito. Em uma transformação de segunda ordem ocorre uma descontinuidade na derivada segunda, d^2F/dT^2 e, portanto na derivada primeira da energia interna, que é o calor específico.

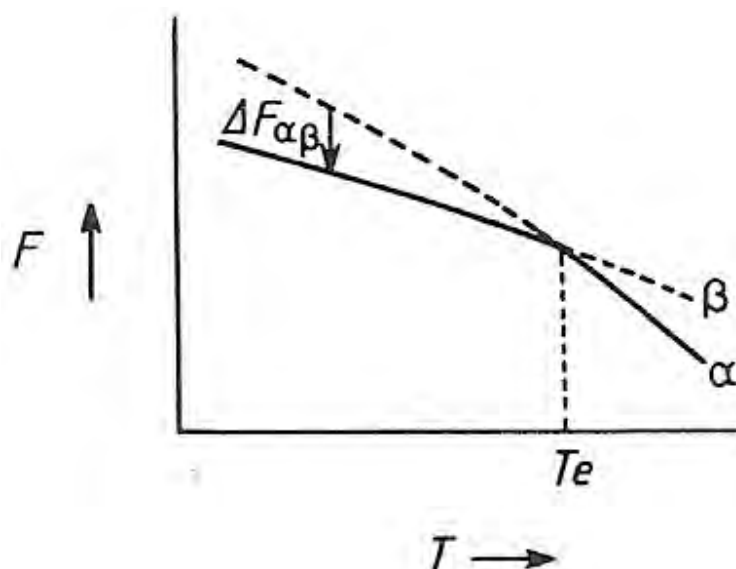


Figura 6. Curva de variação da energia livre em função temperatura [1].

1.1.2.4 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, como mostrado na figura 2. 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 de uma 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 remove muito da força motriz para a formação da fase estável, portanto o produto metaestável pode permanecer por um tempo considerável na amostra [1]. Isto também ocorre durante a formação da fase martensítica a partir da fase de alta temperatura em ligas de Cu-Al.

1.1.3. Transformações martensíticas ou não-difusivas

As transformações martensíticas são transições de fase características de sistemas sólidos. Estas transformações ocorrem sem difusão atômica e a composição da fase produto é necessariamente a mesma que aquela verificada para a fase matriz. Sendo assim, em ligas que são originalmente ordenadas, a fase formada por uma reação martensítica também será ordenada. Durante a transformação martensítica não há uma mistura de átomos e, portanto uma configuração termodinâmica mais estável que a da fase matriz não pode ser atingida.

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

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

(1) Dependência do tempo.

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

(2) Dependência da temperatura.

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

(3) Reversibilidade da transformação.

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

(4) Efeito da tensão aplicada.

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

Se a fase matriz é laminada a frio em um intervalo de temperaturas no qual esta fase é estável, por exemplo, em temperaturas suficientemente acima de M_s , a deformação resultante freqüentemente inibirá a transformação. A menos que a temperatura de deformação não seja suficientemente elevada para permitir um auto-alívio das tensões, a temperatura M_s será diminuída e a fração transformada encontrada em qualquer temperatura reduzida.

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

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

transformações também é possível, como mencionado acima, transformar um monocristal da fase matriz para um monocristal da fase martensítica pela migração de uma interface de um lado do cristal para o outro. Esta interface liga-se ao longo do plano de hábito.

(6) Relações de orientações.

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

(7) Estabilização.

Os efeitos produzidos pela laminação a frio da estrutura da fase matriz, que já foram discutidos anteriormente, provocam uma inibição da reação martensítica. Neste caso, a reação também pode ser inibida de outra forma. Se o material é resfriado até uma dada temperatura no intervalo de transformação, mantida lá por um certo período de tempo e então novamente resfriado, a transformação não começa imediatamente. Em todas as temperaturas subseqüentes a fração transformada será menor que aquela produzida pelo resfriamento direto para uma dada temperatura abaixo de M_f . Este fenômeno é conhecido como estabilização. O grau de estabilização aumenta com o tempo de permanência em uma dada temperatura. Variações leves da fração transformada com a razão de resfriamento também são atribuídas à estabilização. Até o momento não existe na literatura uma concordância a respeito da natureza e o mecanismo da estabilização [2].

1.2. Ligas à base de cobre

O cobre e as ligas à base de cobre possuem uma combinação de propriedades físicas que têm sido utilizadas em uma ampla variedade de aplicações desde a antigüidade. O cobre, quando não se encontra na forma de ligas, é tão mole e dúctil que é muito difícil de ser usinado; ainda, ele possui uma capacidade quase ilimitada de ser submetido à deformação plástica a frio. Além disso, ele é altamente resistente à corrosão em diversos ambientes, que incluem a atmosfera ambiente, a água do mar e alguns produtos químicos industriais. As propriedades mecânicas e a resistência à corrosão do cobre podem ser aprimoradas pela formação de ligas. A maioria das ligas de cobre não pode ser endurecida, ou ter a sua resistência mecânica melhorada através de procedimentos de tratamento térmico; conseqüentemente, a deformação plástica a frio e/ou a formação de ligas por solução sólida devem ser utilizadas para melhorar essas propriedades mecânicas.

As ligas de cobre mais comuns são os latões, onde o zinco, na forma de uma impureza substitucional, é o elemento de liga predominante. Como pode ser observado no diagrama de fases do sistema Cu-Zn [3], a fase α é estável para concentrações de até aproximadamente 35%Zn em peso. Essa fase possui uma estrutura cristalina cfc, e os latões α são relativamente moles, dúcteis e facilmente submetidos a deformação plástica a frio. As ligas de latão, que possuem um teor de zinco mais elevado, contêm tanto as fases α quanto β' à temperatura ambiente. A fase β' possui uma estrutura cristalina ccc ordenada, e é mais dura e mais resistente do que a fase α ; conseqüentemente as ligas ($\alpha + \beta'$) são, em geral, deformadas a quente. Alguns tipos de latões mais usuais são: o latão amarelo, o latão naval, o latão cartucho, o metal muntz e o metal de douradura. Alguns dos usos mais comuns das ligas de latão incluem as bijuterias, cápsulas para cartuchos, radiadores automotivos, instrumentos musicais, embalagem para componentes eletrônicos e moedas. Os bronzes são ligas de cobre com vários outros elementos, incluindo o estanho, o alumínio, o silício, e o níquel. Essas ligas são relativamente mais resistentes do que os latões, porém ainda possuem um elevado nível de resistência à corrosão. Em geral, elas são utilizadas quando, além de uma alta resistência à corrosão, são exigidas também boas propriedades de tração.

As ligas de cobre, endurecíveis por precipitação, mais comuns são as ligas de Cu-Be. Elas possuem uma excelente combinação de propriedades: limites de resistência à

tração em torno de 1400 MPa (200.000 psi), excelentes propriedades elétricas e de resistência à corrosão, além de resistência à abrasão quando lubrificadas de maneira adequada; elas podem ser fundidas e deformadas a quente ou a frio. São obtidas resistências elevadas através de tratamento térmico de endurecimento por precipitação. As aplicações dessas ligas incluem os mancais e as buchas do trem de pouso de aeronaves a jato, molas e instrumentos cirúrgicos e dentários [4].

1.2.1 Transformações de fase em ligas do sistema Cu-Al

No sistema Cu-Al várias transformações de fase podem ser verificadas. Sabe-se que durante o resfriamento lento, a partir de altas temperaturas, a fase β passa por uma transformação eutetóide $\beta \leftrightarrow (\alpha + \gamma_1)$. A fase α , solução sólida de alumínio e cobre, em temperaturas abaixo de 340 °C forma a fase ordenada α_2 [5]. Essas transformações são reversíveis durante o aquecimento, e a seqüência das transformações é então $(\alpha_2 + \gamma_1) \leftrightarrow (\alpha + \gamma_1) \leftrightarrow \beta$. As ligas nas quais a fase β (ccc), de altas temperaturas, é transformada em martensita durante a têmpera, têm sido objeto de várias pesquisas [6-16]. 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” [17]. Ligas de cobre e alumínio com concentração entre 9 e 14%Al (m/m), estão entre aquelas que apresentam as transformações martensíticas no resfriamento rápido a partir de altas temperaturas. Quando submetida a têmpera a partir de altas temperaturas, a fase β , em ligas contendo mais que $\sim 11\%$ Al (m/m), primeiro ordena-se passando para a fase β_1 e então passa por uma transformação martensítica onde, dependendo da composição, pode-se obter os seguintes tipos de martensita: β_1' , $(\beta_1' + \gamma')$ ou γ' . Também se observa que em ligas com menos de $\sim 11\%$ Al (m/m) a fase β passa para uma estrutura do tipo martensítica desordenada β' (cfc) [18,19]. Essas transformações são reversíveis durante o aquecimento rápido, isto é $\beta' \leftrightarrow \beta_1' \leftrightarrow \beta_1 \leftrightarrow \beta$; entretanto se a fase martensítica, por exemplo a tipo β' , for lentamente aquecida esta transforma-se em β_1 e depois na mistura eutetóide e a seqüência de transformações é então $\beta' \leftrightarrow \beta_1' \leftrightarrow \beta_1 \leftrightarrow (\alpha + \gamma_1) \leftrightarrow \beta$, sendo que uma parte remanescente da fase β_1 será desordenada antes que ocorra a

reação eutetóide [20]. Segundo dados da literatura, a adição de outros elementos às ligas de Cu-Al 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 [21-23].

1.2.2 Adições de Ag às ligas do sistema Cu-Al

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 [24, 25]. Entretanto, as fases das ligas ternárias mostram algumas características e intervalos de estabilidades diferentes daqueles observados nas fases das ligas binárias [25].

As ligas metálicas à base de cobre contendo alumínio e prata apresentam interesse tecnológico em função de 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 [26].

1.3 Análise da cinética das transformações de fase

Diversos modelos foram propostos para descrever a cinética das transformações isotérmicas em sistemas sólidos, e dentre eles podemos citar o modelo de Johnson-Mehl-Avrami [27], o de Austin-Rickett [28], o da lei do tempo para o crescimento normal de grãos [29,30] e a função cinética para reações homogêneas [31,32]. Todas as funções cinéticas consideradas nesses modelos são geralmente compostas de dois fatores, o fator velocidade-tempo e o fator de interação mútua (impingement factor), relacionado com a parte não-transformada [33,34]. A velocidade da transformação é baixa no início, aumenta até um máximo e depois decresce até zero, devido aos efeitos da interferência mútua. As

diferentes funções cinéticas mencionadas podem ser obtidas introduzindo-se diferentes fatores de interação mútua, que se relacionam com a diminuição da velocidade da reação devido a essa interação.

Para a análise da cinética de transformações de fase, a variação de uma propriedade física P do material investigado, como dureza, resistividade elétrica ou entalpia, é registrada em função do tempo e da temperatura. A fração transformada y pode ser definida como [35,36],

$$y = \frac{[P(t) - P_i]}{[P_f - P_i]} \quad (15)$$

onde P_i e P_f correspondem, respectivamente, ao valor da propriedade física no início e no final da transformação. Em geral, os estados de referência P_i e P_f dependem da temperatura. Entretanto, a diferença $P_f - P_i$ pode ser tomada como aproximadamente constante, no intervalo de temperaturas considerado experimentalmente. A equação de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) e a equação de Austin-Rickett (AR), as mais usadas para descrever as transformações isotérmicas no estado sólido, são escritas como:

$$\frac{dy}{dt} = kn(1-y)(kt)^{n-1} \quad (\text{JMA}) \quad (16)$$

$$\frac{dy}{dt} = kn(1-y)^2(kt)^{n-1} \quad (\text{AR}) \quad (17)$$

onde $k = k_o \exp(-Q/RT)$, k_o é um fator pré-exponencial, Q é a energia de ativação, t é o tempo, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta. O expoente n é um parâmetro que depende do mecanismo de nucleação e do processo de crescimento [37]. O termo relacionado com a parte não-transformada, $(1-y)$ ou $(1-y)^2$, inclui um fator de interação mútua igual a 1 ou 2, que é comumente usado para corrigir alguns efeitos como a diminuição da quantidade de soluto na matriz não-transformada, devida ao crescimento competitivo dos produtos da reação, a colisão direta de dois produtos da reação ou a exaustão dos sítios de nucleação [34].

1.3.1 Medidas de dureza como ferramenta no estudo da cinética de transformações de fase

A dureza, embora não seja uma propriedade fundamental, pode ser considerada como um efeito resultante de diversas propriedades de metais e ligas metálicas e parece estar intimamente relacionada com a resistência nominal à deformação. As medidas de dureza constituem um método não-destrutivo bastante útil para se testar a resistência de um material à deformação e também a eficácia de diversos tratamentos metalúrgicos, como tratamentos térmicos, endurecimento por deformação e outros [38].

A dureza pode ser definida como a resistência de uma superfície a indentações localizadas, feitas por um indentador-padrão sob condições padronizadas. Quanto menor for a marca feita sob essas condições, maior será a dureza do material. Existem vários testes de medida de dureza, com condições específicas, nos quais a dureza obtida para um metal, embora empírica, pode ser comparada diretamente para vários materiais, com base na resistência relativa à deformação. Dentre estes testes destacam-se os testes de Brinell, da pirâmide de diamante de Vickers e o de Rockwell. Existe grande interesse na medida da dureza de componentes bastante pequenos ou mesmo de fases individuais em uma microestrutura. Esta medida é chamada de microdureza e o tipo de teste de microdureza mais utilizado é o da pirâmide de Vickers, que utiliza como indentador uma pirâmide de diamante de base quadrada, com ângulo entre as faces $\theta = 136^\circ$. A medida da diagonal D da base da pirâmide junto com o valor da carga aplicada F e do seno da metade do ângulo entre as faces, substituídos na relação abaixo, fornecem um número que corresponde à dureza Vickers (H_v) [38-40].

$$H_v = \frac{2F \operatorname{sen} \frac{\theta}{2}}{D^2} \quad (18)$$

A cinética isotérmica de uma grande variedade de reações no estado sólido, como citado no item 1.3, pode ser descrita por uma função da forma geral dada pela equação $dy/dt = k^n t^{n-1} (1 - y)$, onde $y(t)$ é a fração transformada, k e n são parâmetros cinéticos. A velocidade da reação é pequena no início, aumenta até um máximo e então decresce até

zero, devido aos efeitos da influência direta de domínios vizinhos nucleados. O fator $(1 - y)$ pode ser visto como uma compensação ao retardo na velocidade de reação, causado por essa influência direta. Admitindo-se k e n como constantes independentes de y e t , a integração da equação geral fornece $\ln 1 / 1 - y = (kt)^n$. Esta equação fornece uma curva sigmoidal e uma forma equivalente desta equação é $y = 1 - \exp(-kt)^n$, que é conhecida como equação de Johnson-Mehl-Avrami [41].

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

$$\frac{h - A}{B - A} = \exp[-(kt)^n], \quad \text{ou} \quad h = A + (B - A)\exp[-(kt)^n], \quad (19)$$

onde B representa a dureza na parte inicial da curva, período em que a dureza permanece constante e que é chamado de período de indução ou de incubação, e A representa a dureza no equilíbrio, após o término da reação, ou seja, $h = A$ representa uma assíntota horizontal que limita os valores da dureza do material. Com algumas exceções notáveis, as velocidades de reação crescem rapidamente com o aumento da temperatura e, desde que o intervalo de temperatura não seja muito grande, a dependência com a temperatura da maioria das reações obedece a uma equação do tipo da equação de Arrhenius, ou seja, existe uma relação linear entre o logaritmo da constante de velocidade k e o inverso da temperatura absoluta. Nessas circunstâncias, é sempre possível definir uma energia de ativação empírica E_a e um fator de frequência A_a pela equação $k = A_a \exp(-E_a/kT)$, onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta [41].

2. Objetivos

2.1. Objetivo principal

Estudar o efeito de adições crescentes de Ag e da interação Ag-Al na cinética de decomposição da fase martensítica na liga Cu-10%Al.

2.2. Objetivos específicos

- a) Detectar, utilizando curvas de análise térmica diferencial, as regiões onde ocorrem as transformações de fase na liga Cu-10%Al com e sem adições de Ag.
- b) Identificar e caracterizar as fases presentes e o intervalo de estabilidade das mesmas.
- c) Estudar a cinética de decomposição da fase martensítica na liga Cu-10%Al.
- d) Estudar a cinética de precipitação da prata e de decomposição da fase martensítica nas ligas Cu-10%Al contendo adições de Ag.

3. Parte Experimental

As ligas Cu-10%Al, Cu-10%Al-4%Ag, Cu-10%Al-6%Ag, Cu-10%Al-8%Ag e Cu-10%Al-10%Ag, (m/m), foram preparadas em um forno de indução INDUCTOTHERM sob atmosfera de argônio, utilizando-se material de partida com pureza em torno de 99,95 % e cadinho de grafite. Dos tarugos obtidos foram cortados discos com cerca de 2,0 mm de espessura, que foram laminados a frio para se obter pequenas placas quadradas, com cerca de 20 mm de lado e 1,0 mm de espessura. Essas amostras foram inicialmente submetidas a um recozimento por 120 horas a 850 °C e resfriados a uma razão de constante de 1,0 °Cmin⁻¹, para homogeneização e para evitar a retenção de fase de alta temperatura. Algumas dessas amostras foram novamente recozidas, nas mesmas condições, e em seguida submetidas a têmpera em água gelada, a partir de 850 °C para produzir a fase martensítica. Os tratamentos térmicos foram efetuados em um forno EDG 3P, com controle de temperatura e em ambiente a ar.

As medidas de variação da microdureza com a temperatura e o tempo foram efetuadas utilizando-se um microdurímetro digital BUEHLER MICROMET 2003. As fases presentes nas ligas Cu-10%Al, com e sem adições de Ag, foram identificadas e

caracterizadas por difratometria de raios X, utilizando-se um difratômetro Siemens D5000, por microscopia óptica, utilizando-se um microscópio metalográfico Leica DMR com estação de captura e análise de imagem com software Leica Qwin e por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um microscópio Jeol JSM T330A com um microanalisador Noran acoplado.

Para traçar as curvas DTA foram obtidos cinco cilindros, com cerca de 8,0 mm de altura e 5,0 mm de diâmetro cada um, das ligas Cu-10%Al com adições de 0, 4, 6, 8 e 10 % de prata. Nesses cilindros foram feitos pequenos orifícios para introdução do termopar durante o ensaio. As amostras das ligas foram inicialmente submetidas a um recozimento por 120 horas a 850 °C para homogeneização e a partir de então foram obtidas as curvas. Depois disso, as amostras foram submetidas a têmpera a partir de 850 °C em água a 0 °C, em seguida foram obtidas novas curvas de análise térmica diferencial. Para a obtenção das curvas de análise térmica diferencial foi utilizado um suporte contendo dois termopares de cromel-alumel. Um destes termopares foi introduzido na amostra e o outro foi colocado em um pedaço de cobre puro, com as mesmas dimensões da amostra e usado como referência. Este suporte foi colocado dentro de um tubo de Vickor e o tubo foi introduzido no forno, para aquecimento controlado entre 100 e 650 °C, com uma razão de aquecimento igual a 20 °Cmin⁻¹. Na extremidade do suporte, que ficava fora do forno, estavam os terminais dos termopares, que foram conectados a um multímetro HP 34401A, de 6,5 dígitos, para registro da diferença de potencial produzida nos termopares. A temperatura do forno foi monitorada por um outro termopar de cromel-alumel, conectado a uma placa interfacial MQ 112 da Micro-Química, que controlava o aquecimento do forno. A aquisição dos dados foi feita através de um microcomputador e os dados tratados utilizando-se um programa gráfico.

As curvas de dilatométrica foram obtidas utilizando-se um dilatômetro eletrônico NETZSCH modelo 402ES capaz de operar até 1500 °C. As amostras de dimensões cilíndricas com 7,00 mm de diâmetro por 8,00 mm de comprimento e massa em torno de 2,50 g foram submetidas a têmpera a partir de 850 °C e em seguida aquecidas nas seguintes razões de aquecimento: 10, 15, 25, 30, 35 e 40°Cmin⁻¹.

Um equipamento de deformação universal Shimadzu Autograph-DSS-10T-S foi usado para os testes de compressão na temperatura ambiente com uma velocidade de

deformação constante e igual a $0,5 \text{ mmmin}^{-1}$. Amostras de base quadrada com aproximadamente 9,5 mm de comprimento por 14 mm^2 de área foram preparadas e submetidas a têmpera a partir de $850 \text{ }^\circ\text{C}$ em água a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ antes dos ensaios.

4. Resultados e discussão

4.1. Efeito de adições de Ag nas transformações de fase da liga Cu-10%Al

A figura 7 mostra a curva de análise térmica diferencial obtida para a liga Cu-10%Al, com razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, em amostra previamente submetida a recozimento prolongado a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 120 horas. Nessa curva foram observados seis picos endotérmicos. P_1 , em torno de $175\text{ }^{\circ}\text{C}$, corresponde ao início do desordenamento da fase α_2 . O pico P_2 a $265\text{ }^{\circ}\text{C}$ está relacionado ao segundo estágio de desordenamento da fase α_2 . P_3 , em torno de $335\text{ }^{\circ}\text{C}$, está associado às transições $(\alpha + \alpha_2) \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ [18] e $\beta_1' \rightarrow \beta_1$. A $395\text{ }^{\circ}\text{C}$ aparece o pico P_4 , que corresponde à dissolução dos precipitados da fase α_2 formados durante o resfriamento lento [5]. O pico P_5 , em torno de $514\text{ }^{\circ}\text{C}$, está associado à transformação da fase β_1 em β . A fase martensítica β_1' 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 $514\text{ }^{\circ}\text{C}$ a fase β_1 se transforma em β . O pico P_6 , a $571\text{ }^{\circ}\text{C}$, é devido à transformação $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$ [42], conforme esperado a partir do diagrama binário Cu-Al [43], mostrado na figura 8.

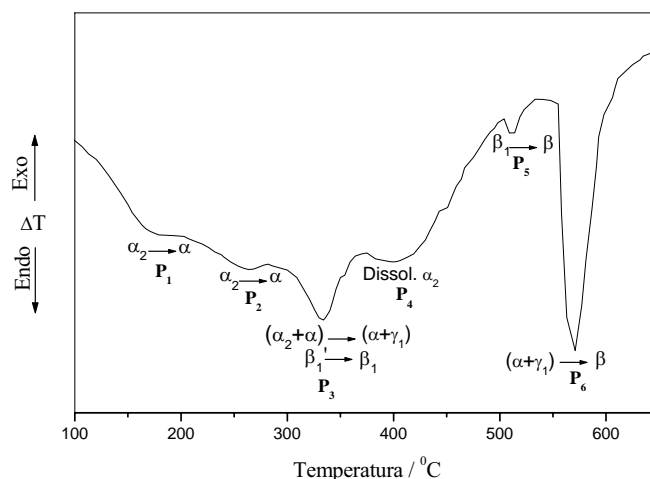


Figura 7. Curva DTA obtida para a liga Cu-10%Al previamente recozida, com razão de aquecimento igual a $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.

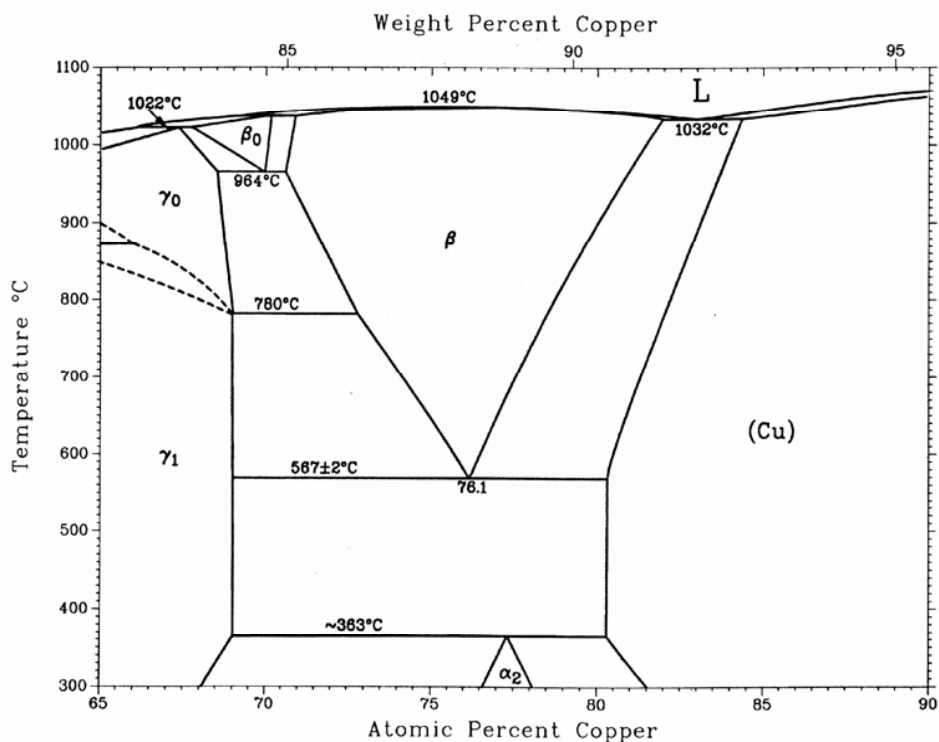


Figura 8. Região rica em Cu do diagrama Cu-Al [43].

As figuras 9, 10, 11 e 12 mostram as curvas de análise térmica diferencial obtidas para as ligas Cu-10%Al-4%Ag, Cu-10%Al-6%Ag, Cu-10%Al-8%Ag e Cu-10%Al-10%Ag com razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, para amostras previamente submetidas a recozimento prolongado a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 120 horas.

Na curva DTA da figura 9, correspondente à liga Cu-10%Al-4%Ag, o pico associado à transição ordem-desordem não foi observado; isso parece indicar que esta transição deve estar ocorrendo junto com a dissolução dos precipitados da fase α_2 em torno de $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ (P_4). Na curva da figura 10 (correspondente à liga Cu-10%Al-6%Ag) foi detectado um pico endotérmico adicional, em torno de $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, que pode estar associado com a separação das reações que ocorrem durante a transformação reversa da martensita retida no resfriamento lento [21].

O ponto de partida das curvas DTA das figuras 7, 9, 10, 11 e 12 corresponde ao campo de fases ($\alpha + \alpha_2$), o que foi confirmado pelo difratograma da figura 13.

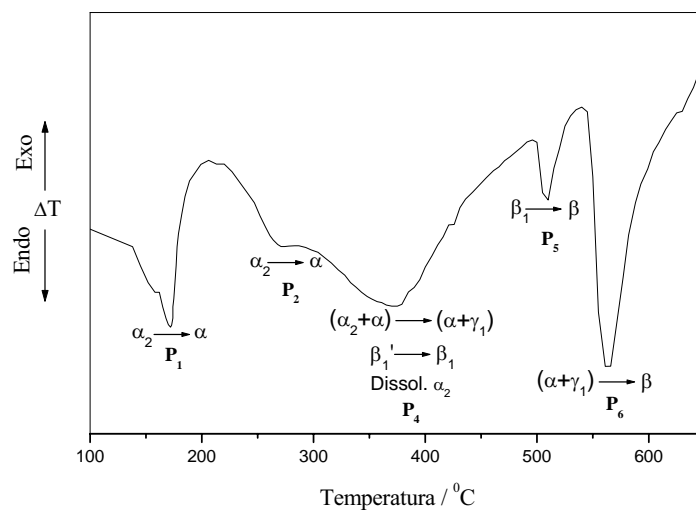


Figura 9. Curva DTA obtida para a liga Cu-10%Al-4%Ag previamente recozida, com razão de aquecimento igual a $20\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$.

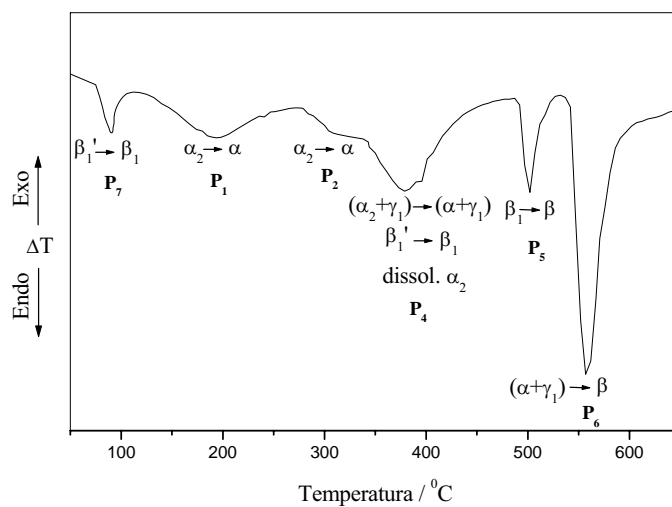


Figura 10. Curva DTA obtida para a liga Cu-10%Al-6%Ag previamente recozida, com razão de aquecimento igual a $20\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$.

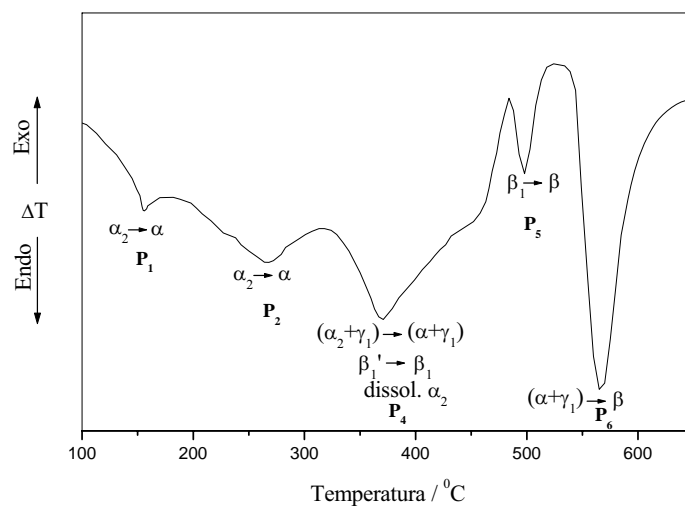


Figura 11. Curva DTA obtida para a liga Cu-10%Al-8%Ag previamente recozida, com razão de aquecimento igual a $20\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$.

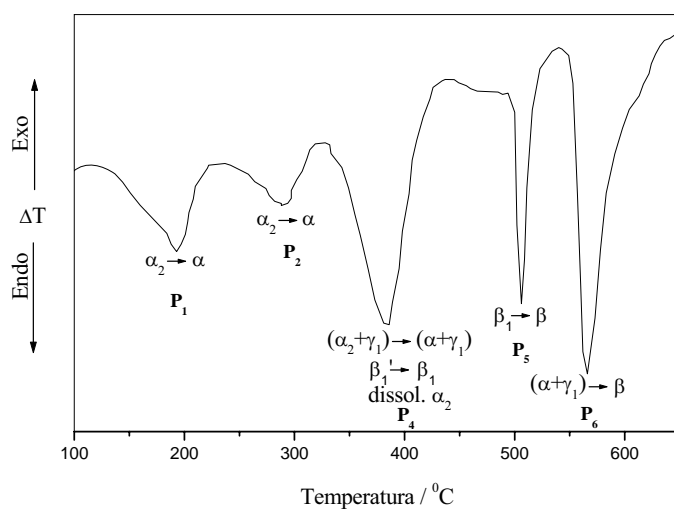


Figura 12. Curva DTA obtida para a liga Cu-10%Al-10%Ag previamente recozida, com razão de aquecimento igual a $20\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$.

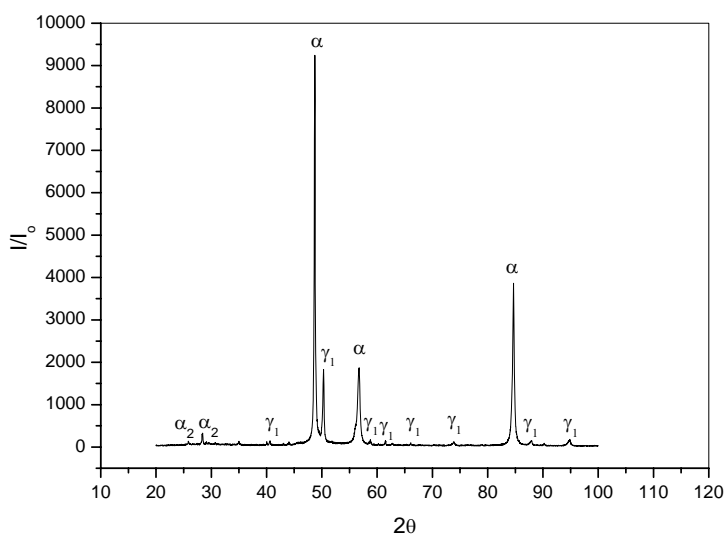


Figura 13. Difratoograma de raios X obtido para a liga Cu-10%Al submetida a um recozimento prolongado, $\lambda = 1,746617 \text{ \AA}$ e $E = 7098,6 \text{ eV}$.

A figura 14 mostra as micrografias ópticas obtidas para amostras das ligas estudadas, submetidas a um recozimento a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 120 horas. Nessas micrografias é possível observar a microestrutura correspondente à fase complexa ($\alpha + \gamma_1$), resultante da reação de decomposição eutetóide, junto com os grãos da fase α primária. A microestrutura da fase ordenada α_2 não pode ser detectada por metalografia, já que essa fase é resultado da reação peritetóide ($\alpha + \gamma_1 \rightarrow \alpha + \alpha_2$) que ocorre a baixa temperatura ($380 \text{ }^\circ\text{C}$) e é bastante lenta. Além disso, a fração da fase α_2 que precipita é bastante reduzida, o que dificulta sua detecção por outros meios que não DSC e difração de raios X.

Nas micrografias da figura 14 é possível observar que adições crescentes de prata à liga Cu-10%Al parecem diminuir o tamanho dos grãos da fase α . Este resultado indica que adições de prata à liga Cu-10%Al devem refinar os grãos da fase α . Se elementos de liga formam precipitados finos, estes podem ter um efeito mais pronunciado na inibição do crescimento dos grãos, junto com a temperatura. Em temperaturas elevadas, esses precipitados engrossarão e/ou se dissolverão na solução. Dessa forma, em temperaturas menores os precipitados inibirão o crescimento dos grãos e ao atingir uma temperatura crítica os precipitados se dissolverão parcialmente e os grãos iniciarão novamente o seu

crescimento [44]. Nas ligas Cu-10%Al com adições de Ag, a presença de prata parece ser o principal fator relacionado ao refinamento dos grãos, como mostrado na figura 15. Nessa figura observa-se os precipitados de Ag formados preferencialmente nos contornos de grão, inibindo assim o crescimento deles.

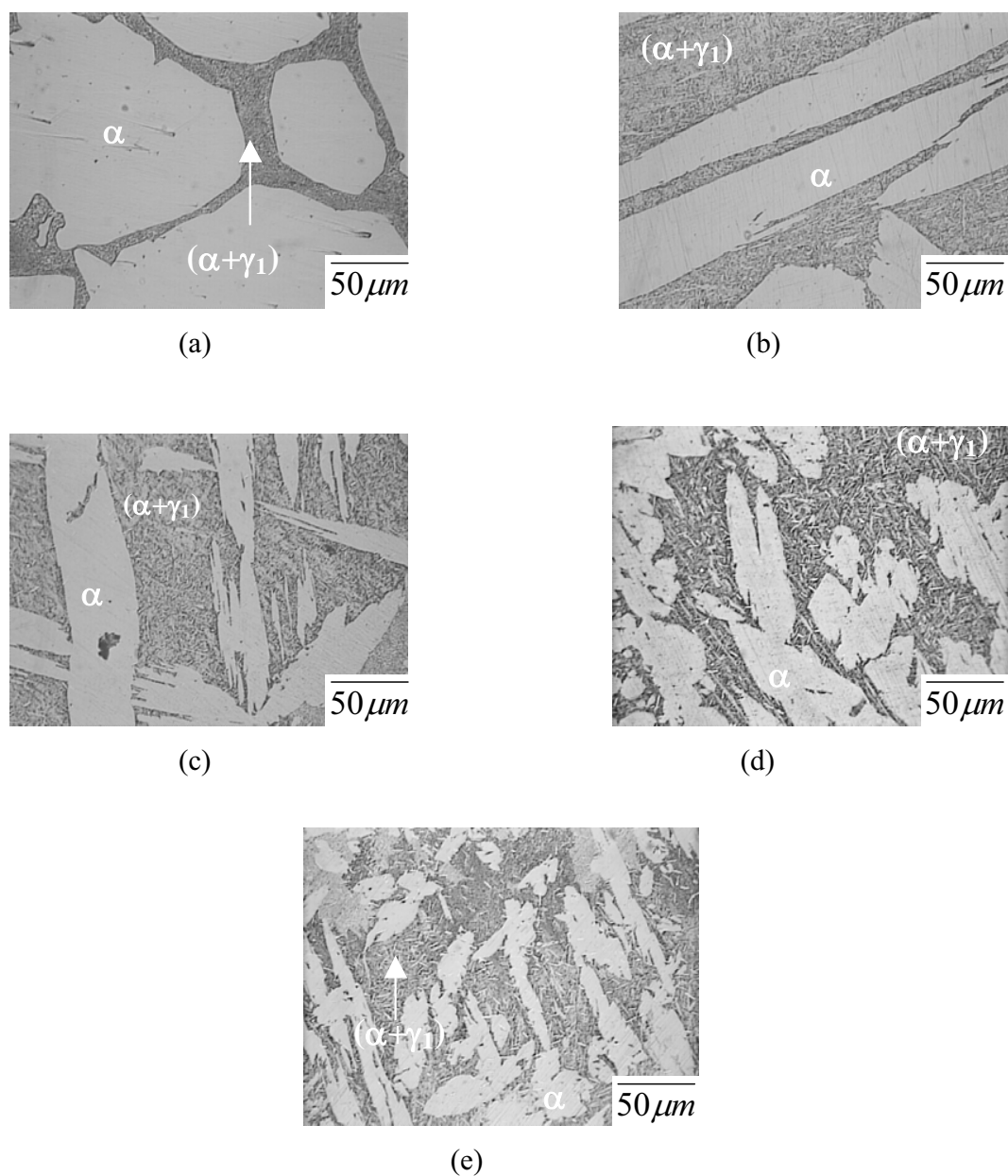
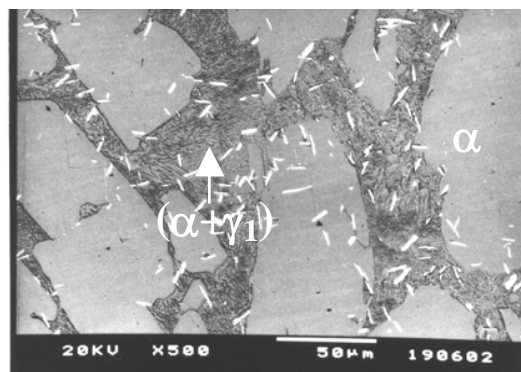
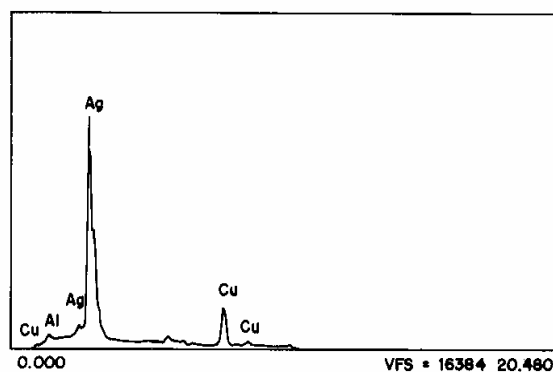


Figura 14. Micrografias ópticas (500x) obtidas para amostras recozidas a 850 °C por 120 horas: a) Cu-10%Al; b) Cu-10%Al-4%Ag; c) Cu-10%Al-6%Ag, d) Cu-10%Al-8%Ag e e) Cu-10%Al-10%Ag.



(a)



(b)

Figura 15. a) Micrografia eletrônica de varredura (BEI, 500x) obtida para a amostra Cu-10%Al-6%Ag inicialmente recozida; b) EDX pontual (precipitado branco).

Os difratogramas de raios X da figura 16 indicam, para a liga Cu-10%Al-4%Ag, a presença das mesmas fases previstas pelo diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al, mostrado na figura 8. Isso mostra que a presença de Ag não altera a seqüência das transformações de fase estáveis da liga Cu-10%Al, provocando apenas mudanças estruturais, morfológicas e no intervalo de estabilidade das fases existentes, conforme discutido na figuras 7, 9-12 e 14.

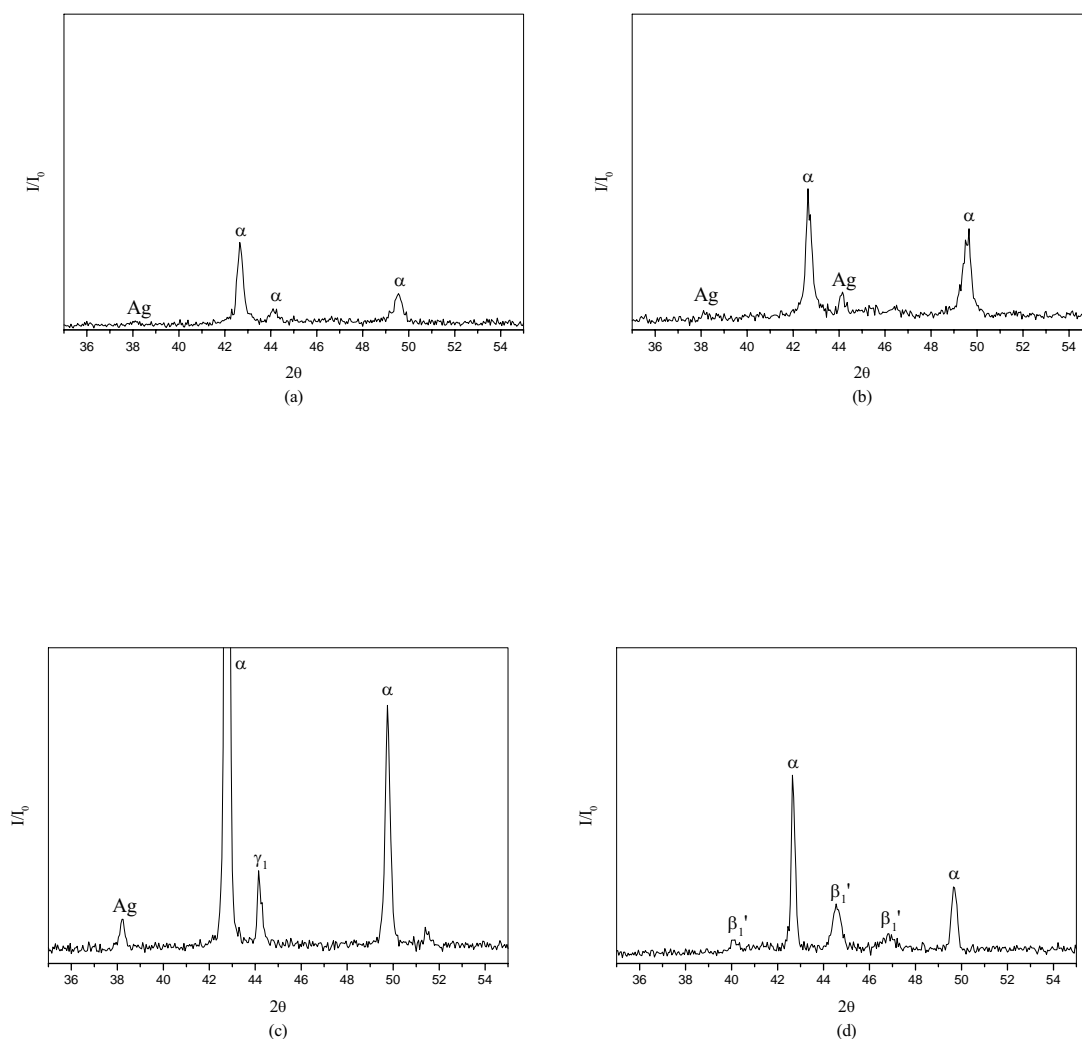
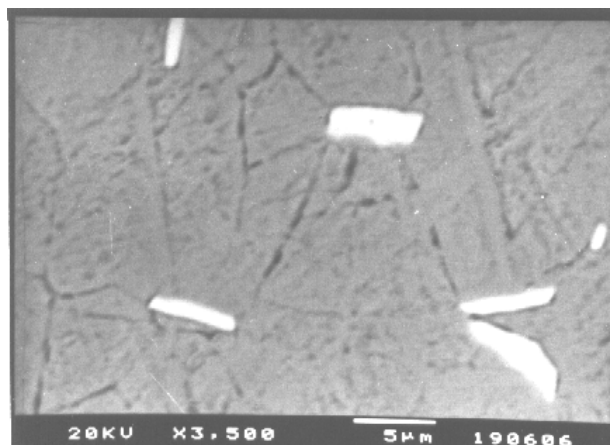


Figura 16. Difratogramas de raios X obtidos para liga Cu-10%Al-4%Ag:
 a) recozida; b) submetida a têmpera a partir de 300  C; c) submetida
 a têmpera a partir de 500  C e d) submetida a têmpera a partir de 700  C.

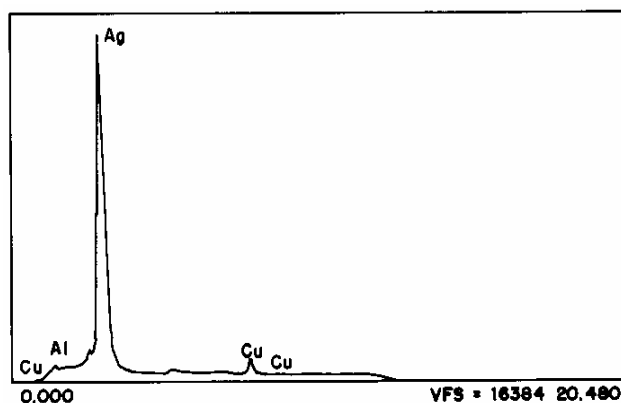
Nas curvas das figuras 9, 10, 11 e 12 também foi possível observar que os picos associados com a transi o ordem-desordem, que aparecem no intervalo de temperaturas entre 100 e 450  C, sofrem altera es em rela o aos resultados encontrados na literatura para ligas sem adic es de prata [20, 45]. Na curva da figura 7, que corresponde a amostra sem prata, as intensidades dos picos no intervalo de temperaturas de 100 a 450  C são menores, quando comparadas com as demais curvas. Na curva da figura 9, relacionada com a amostra Cu-10%Al-4%Ag, o pico no intervalo de temperaturas entre 150 e 200  C

aparece com uma intensidade superior àquela observada nas outras curvas. Na curva da figura 10, associada com a amostra Cu-10%Al-6%Ag, observa-se um pico a 95 °C que não é detectado nas outras curvas. Na curva da figura 12, obtida para a amostra Cu-10%Al-10%Ag, o pico em torno de 380 °C torna-se mais intenso.

Esses resultados indicam que a adição de 4%Ag (figura 9) aumenta a quantidade relativa da fase α_2 disponível, fazendo com que o pico correspondente à dissolução dos precipitados da fase α_2 seja mais intenso. Este aumento na quantidade relativa da fase α_2 deve estar relacionado a um deslocamento da concentração de equilíbrio para teores mais elevados de alumínio, favorecido pela adição de Ag. Para a liga contendo 6%Ag (figura 10), o pico em torno de 95 °C, como já citado, corresponde a uma separação das reações que ocorrem durante a transformação reversa da martensita retida no resfriamento lento. Durante o resfriamento lento, mas acima de 2 °Cmin⁻¹, uma certa quantidade de martensita fica retida na liga [20], o que não é observado quando o resfriamento é feito a uma razão abaixo de 2°Cmin⁻¹. No reaquecimento da amostra, essa martensita passa por uma transformação reversa para fornecer como produto a mistura eutetóide ($\alpha + \gamma_1$) em torno de 380 °C e, então, as seguintes reações ocorrem: $\beta_1' \rightarrow \beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$. Kustov et. al [21] mostraram que a adição de um terceiro elemento (Be, no caso desses autores) à liga Cu-10%Al, proporciona uma separação entre as reações consecutivas que ocorrem durante a transformação reversa, e um pico endotérmico observado em torno de 98 °C é atribuído à reação $\beta_1' \rightarrow \beta_1$, enquanto a decomposição da fase produto ocorre próximo à temperatura nominal. Para teores mais elevados de prata (8 e 10 %, figuras 11 e 12, respectivamente), o excesso de prata não-solubilizada, conforme mostra a figura 17, parece não interferir no processo de desordenamento, provavelmente porque nessas concentrações o excesso de prata não permite que seja alterada a quantidade relativa de fase α_2 . A prata em excesso deve interferir na intensidade do pico correspondente à sua dissolução parcial, que ocorre junto com a dissolução dos precipitados de α_2 , em torno de 380 °C.



(a)



(b)

Figura 17. a) Micrografia eletrônica de varredura (BEI, 3500x) obtida para a amostra Cu-10%Al-8%Ag inicialmente recozida e em seguida submetida a têmpera a partir de 650 °C; b) EDX pontual (região branca).

Os picos observados no intervalo de temperaturas entre 450 e 650 °C também parecem sofrer influência da concentração de prata. É possível observar nas curvas da figura 18, correspondentes à porção ampliada das figuras 7, 9, 10, 11 e 12 nesse intervalo de temperaturas, que o primeiro pico, associado à transformação $\beta_1 \rightarrow \beta$, aumenta sua intensidade com a concentração de prata e que o segundo pico, associado com a transição $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$, aumenta e depois diminui sua intensidade. Estes resultados indicam que a presença da prata parece aumentar a quantidade relativa da fase martensítica β_1' retida no resfriamento lento acima de 2 °Cmin⁻¹. Isso faz com que a quantidade da fase β_1 que irá se decompor também seja aumentada, proporcionando uma maior quantidade de fase perlítica,

que aumenta a intensidade do pico associado à transição $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$. Também pode-se observar que a partir de 8% de prata a transição $\beta_1 \rightarrow \beta$ começa a ser quase tão intensa quanto a transição $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$. Isso parece indicar que a partir dessa concentração a velocidade da decomposição $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ torna-se muito menor. Esses eventos térmicos estão deslocados para temperaturas menores em relação à amostra sem prata [20]. O aumento da concentração de Ag faz com que esses eventos retornem o mais próximo possível da temperatura de transição correspondente à amostra sem prata, indicando que a presença de concentrações elevadas de prata parece não interferir nas temperaturas das transições de fase que ocorrem nesse intervalo de temperaturas. Isso é confirmado pelos gráficos da figura 19, que mostram a variação da temperatura de pico com a concentração de prata, para as transições $\beta_1 \rightarrow \beta$ (figura 19-a) e $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$ (figura 19-b). Nesses gráficos pode-se observar que a temperatura de pico diminui com a concentração de prata até 8% para a transição $\beta_1 \rightarrow \beta$ e até 6% para a transição $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$. Isso parece confirmar que a presença da prata altera de forma marcante a decomposição da fase β_1 até 8 % de prata. Já para a transição $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$, este deslocamento de temperatura deve estar associado com a precipitação da fase α devido à solubilização da prata na matriz. Esse resultado indica a existência de um máximo para a solubilidade da prata na matriz Cu-Al.

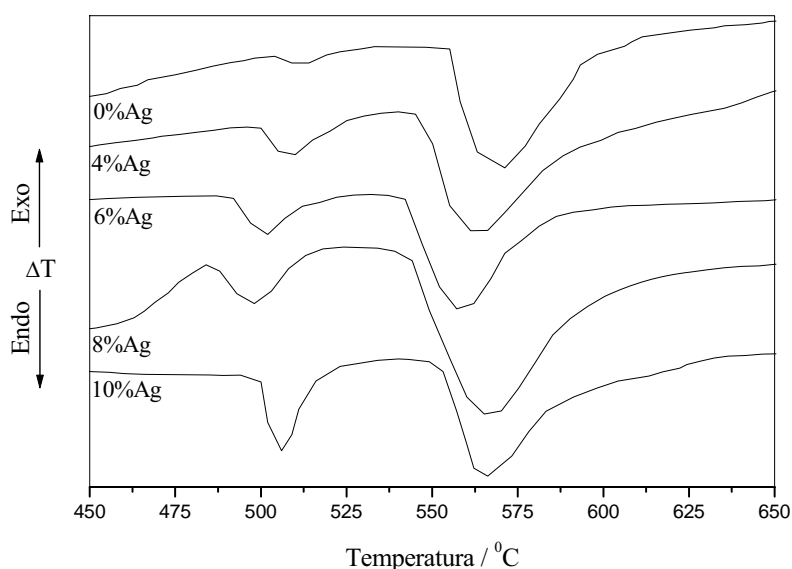


Figura 18. Porção ampliada das curvas ATD das figuras 7 e 9-12, no intervalo de temperaturas entre 450 e 650 °C.

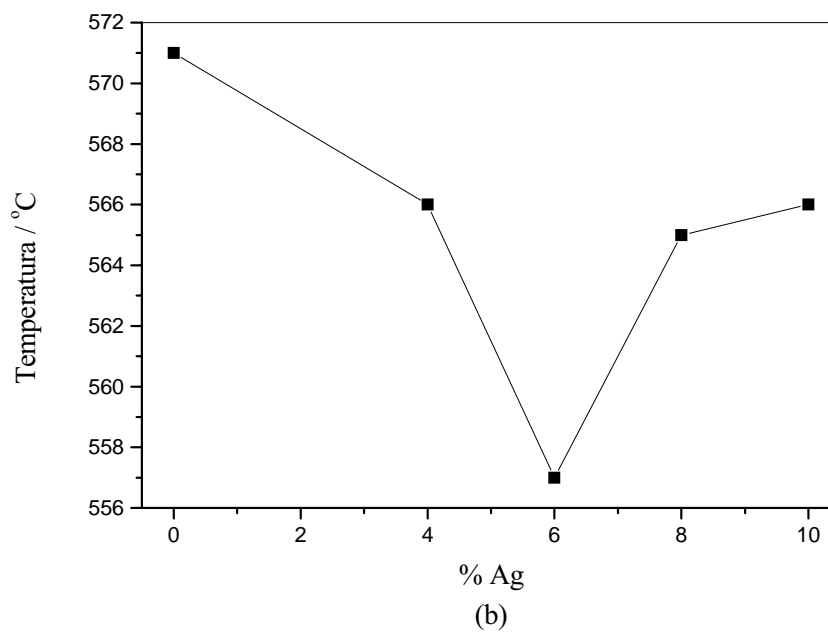
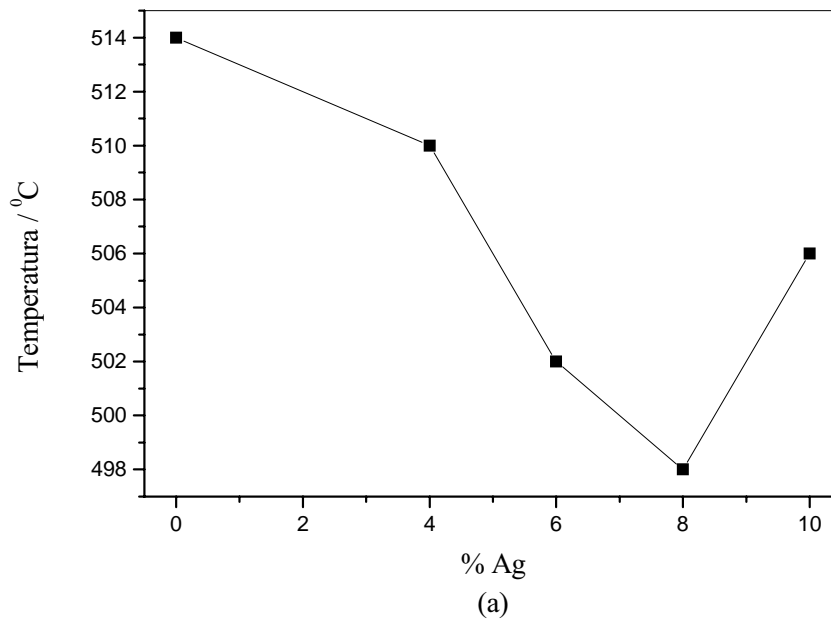


Figura 19. Gráficos da variação da temperatura de pico com a concentração de prata para as transições: a) $\beta_1 \rightarrow \beta$; b) $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$.

4.2. Efeito de adições de Ag na transformação martensítica reversa da liga Cu-10%Al

A figura 20 mostra a curva de análise térmica diferencial obtida para a liga Cu-10%Al (m/m), com razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, em amostra previamente submetida a têmpera a partir de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ em água gelada a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

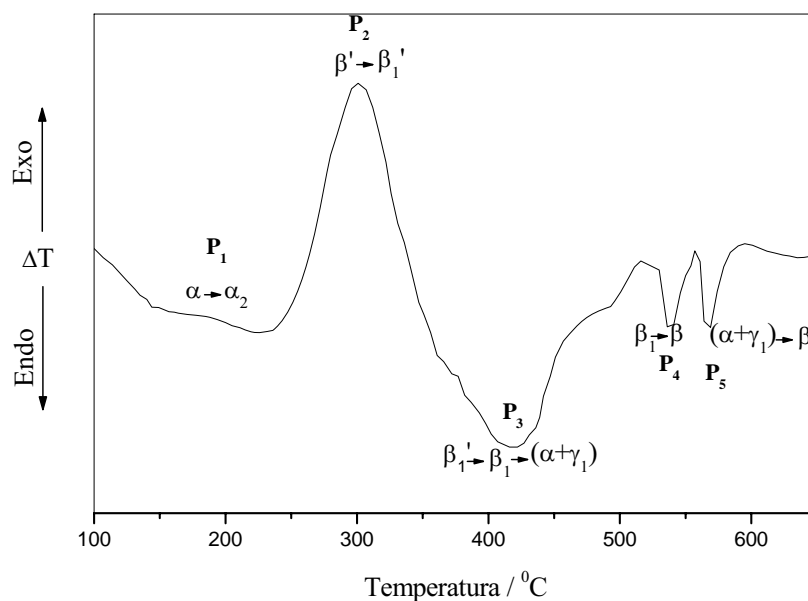


Figura 20. Curva DTA obtida para amostra da liga Cu-10%Al previamente submetida a têmpera, com razão de aquecimento igual a $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.

Na curva da figura 20 são observados cinco picos. P_1   um pico exotérmico de baixa intensidade e está em torno de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$; este pico deve estar associado ao ordenamento da fase α . O pico exotérmico P_2 , em torno de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, corresponde ao ordenamento da fase martensítica $\beta' \rightarrow \beta_1'$ [20]. O pico endotérmico P_3 , em torno de $425\text{ }^{\circ}\text{C}$,   assimétrico e está associado   transforma o martensítica reversa $\beta_1' \rightarrow \beta_1$, seguida da rea o de decomposi o $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ de parte da fase β_1 . O pico endotérmico P_4 , que está em torno de $540\text{ }^{\circ}\text{C}$,   atribuído   transi o $\beta_1 \rightarrow \beta$ da parte remanescente da fase β_1 formada a $425\text{ }^{\circ}\text{C}$. O pico P_5 , também endotérmico e em torno de $570\text{ }^{\circ}\text{C}$,   devido   transforma o $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$ [5].

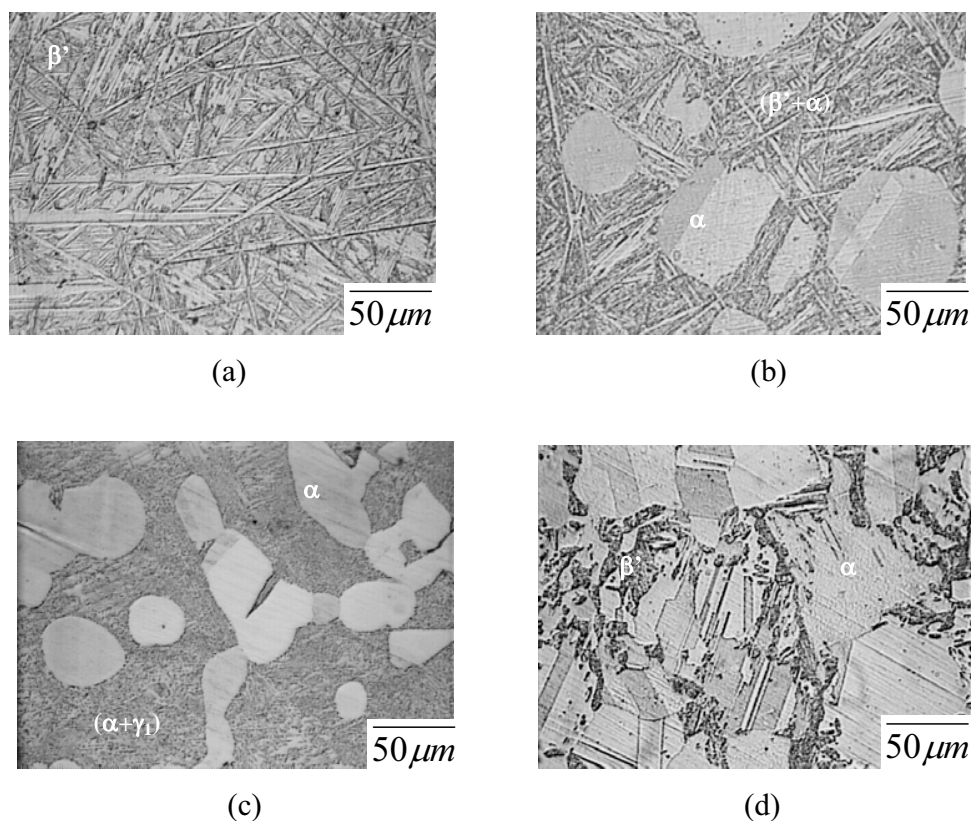


Figura 21. Micrografias ópticas (500x) obtidas para a liga Cu-10%Al submetida a têmpera a partir de 850  C (a), e em seguida submetida a têmperas a partir de 300  C (b), 400  C (c) e 600  C (d).

As micrografias da figura 21 confirmam a seq ncia de transforma es discutidas para a figura 20 (liga Cu-10%Al). Na micrografia da figura 21-a pode-se observar que a estrutura inicial da liga Cu-10%Al corresponde   fase martensítica β' observada nas ligas Cu-Al com menos de 10,8%Al [46], consistindo de plaquetas em forma de agulhas. Com o aumento da temperatura, observa-se um aumento na quantidade de fase α , provavelmente devido ao início da decomposi o da fase α_2 (figura 21-b). Em temperaturas mais elevadas (400  C, figura 21-c), observa-se o início da forma o da fase perlítica ($\alpha + \gamma_1$) e, a 600  C (figura 21-d), a precipita o da fase α desordenada sobre a fase martensítica, decorrente da transi o $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$.

As figuras 22, 23, 24 e 25 mostram, respectivamente, as curvas de análise térmica diferencial obtidas para as ligas Cu-10%Al-4%Ag, Cu-10%Al-6%Ag, Cu-10%Al-8%Ag

(m/m) e Cu-10%Al-10%Ag com razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, em amostras previamente submetidas a têmpera a partir de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ em água gelada a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

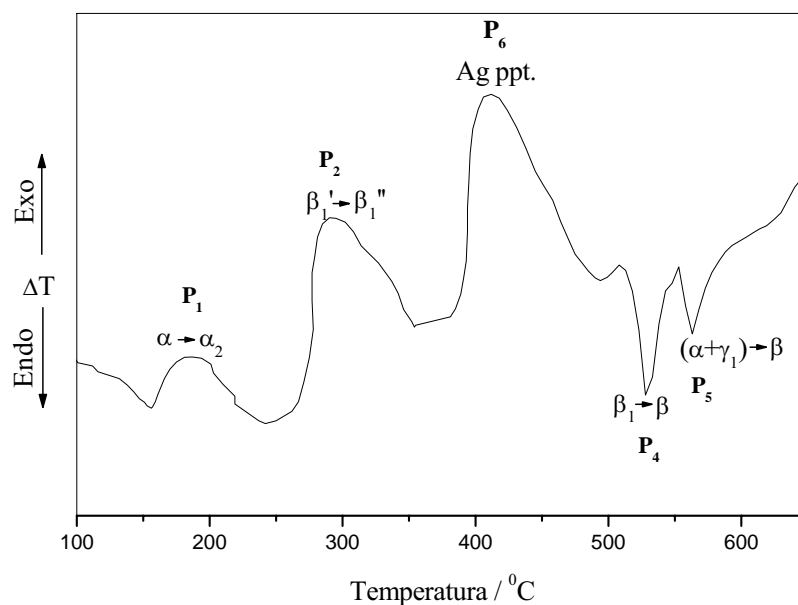


Figura 22. Curva DTA obtida para amostra da liga Cu-10%Al-4%Ag previamente submetida a têmpera, com razão de aquecimento igual a $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.

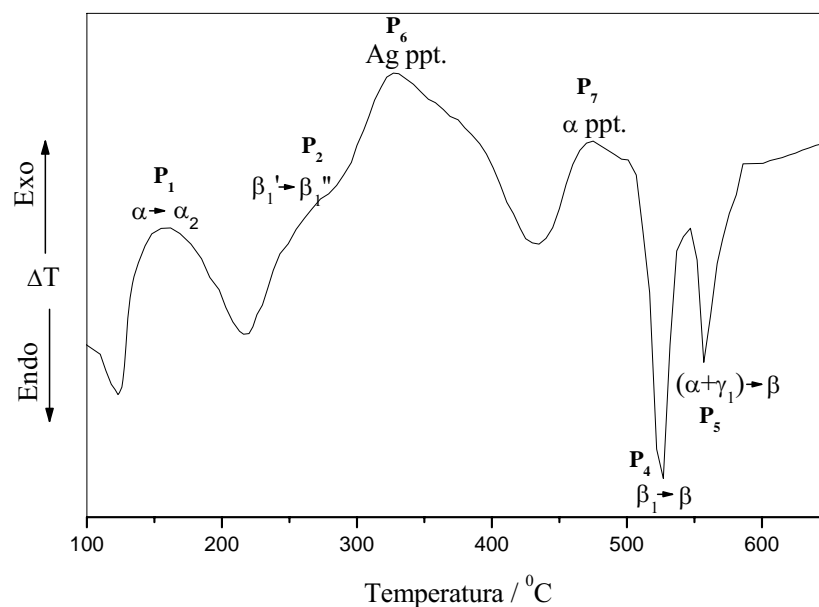


Figura 23. Curva DTA obtida para amostra da liga Cu-10%Al-6%Ag previamente submetida a têmpera, com razão de aquecimento igual a $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.

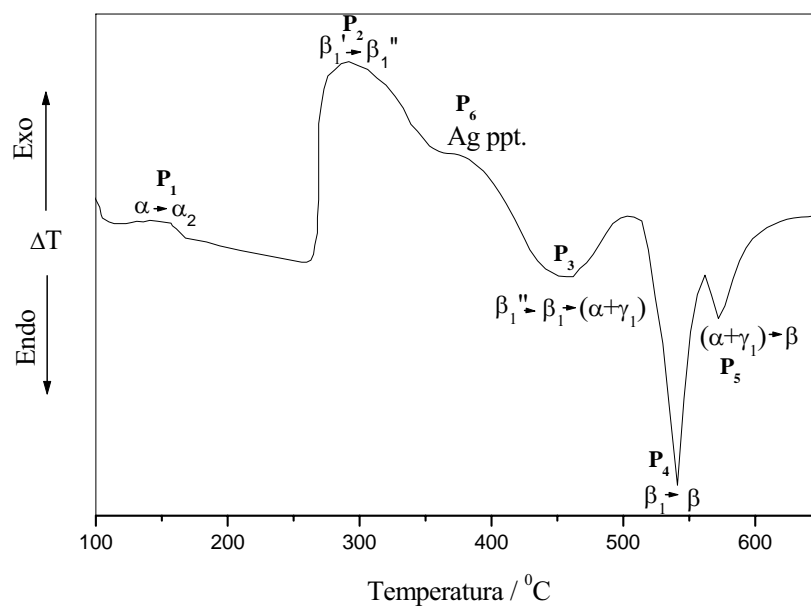


Figura 24. Curva DTA obtida para amostra da liga Cu-10%Al-8%Ag previamente submetida a têmpera, com razão de aquecimento igual a 20  Cmin⁻¹.

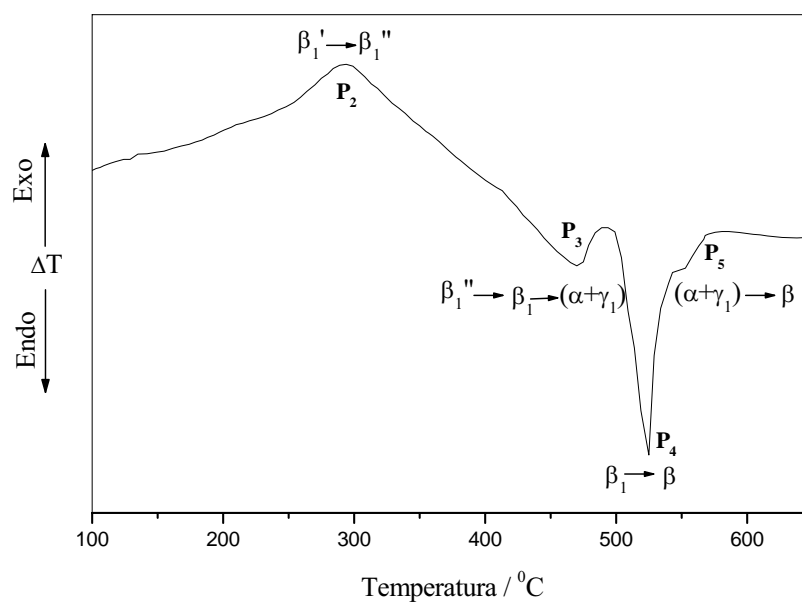
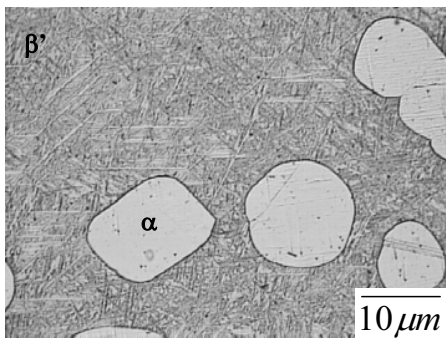


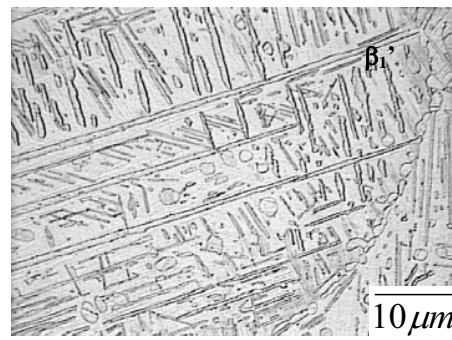
Figura 25. Curva DTA obtida para amostra da liga Cu-10%Al-10%Ag previamente submetida a têmpera, com razão de aquecimento igual a 20  Cmin⁻¹.

Na curva DTA da figura 22, correspondente à liga Cu-10%Al-4%Ag, é possível observar a presença de um pico adicional, P₆, em torno de 410 °C. Este pico deve estar associado à precipitação da prata dissolvida na matriz [47]. É possível observar também que o pico correspondente à transformação martensítica reversa seguida da reação de decomposição da fase β_1 não apareceu. Este pico voltou a ser observado nas curvas correspondentes às amostras com 8%Ag (curva da figura 24, pico P₃) e 10%Ag (curva da figura 25, pico P₃). Na curva da figura 23 (referente à liga Cu-10%Al-6%Ag) o pico P₆, associado com a precipitação da prata aparece em torno de 330 °C e um outro pico adicional, P₇, foi detectado em torno de 470 °C. Este pico deve estar associado com a precipitação da fase α que precede a transição $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$ [18]. Na curva da figura 24 (correspondente à liga Cu-10%Al-8%Ag) o pico P₆, associado com a precipitação da prata, aparece em torno de 380 °C e o pico P₃, em torno de 460 °C, deve ser devido à transição $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ e à decomposição de parte da fase $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$. Na curva da figura 25 (correspondente à liga Cu-10%Al-10%Ag) não foi possível detectar o pico correspondente à precipitação da prata, mas o pico relacionado com a transição $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ e a decomposição de parte da fase $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ voltou a aparecer em torno de 470 °C (P₃).

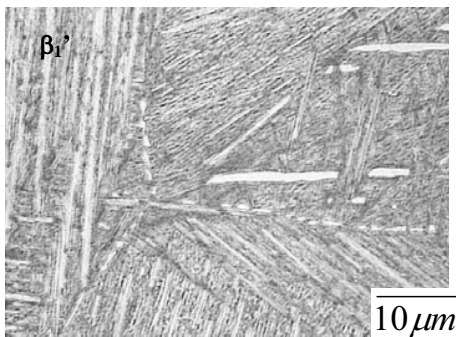
As micrografias da figura 26 mostram a estrutura inicial das ligas após serem submetidas a têmpera a partir de 850 °C e resfriadas em água gelada a 0 °C, para produzir a fase martensítica. Essas micrografias mostram alterações na fase martensítica presente nas ligas contendo Ag. A figura 26-a (liga Cu-10%Al) mostra a estrutura característica da fase martensítica do tipo β' presente em ligas com menos de 10,8 %Al (m/m) [19]. As demais estruturas não apresentam os grãos da fase α e as lamelas da fase martensítica parecem mais grossas em relação à amostra sem prata. Dados da literatura mostram que essas estruturas correspondem à martensita do tipo β_1' [48] e isso foi confirmado pelos difratogramas da figura 27. A presença da fase martensítica do tipo β_1' indica que as adições de prata estão favorecendo a formação de fases encontradas somente em concentrações mais elevadas de alumínio.



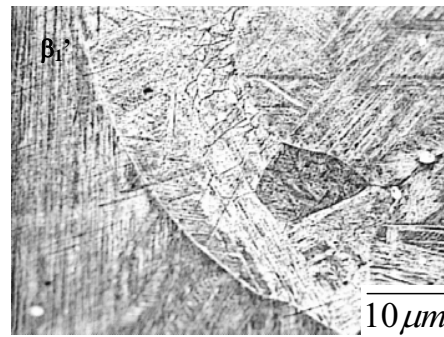
(a)



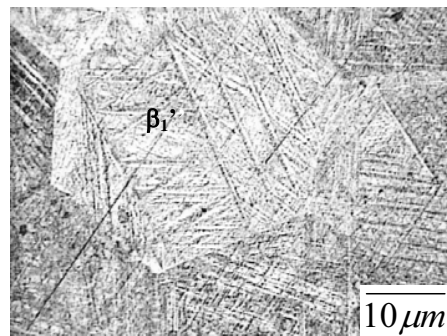
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 26. Micrografias ópticas (100x) obtidas para amostras 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 e) Cu-10%Al-10%Ag.

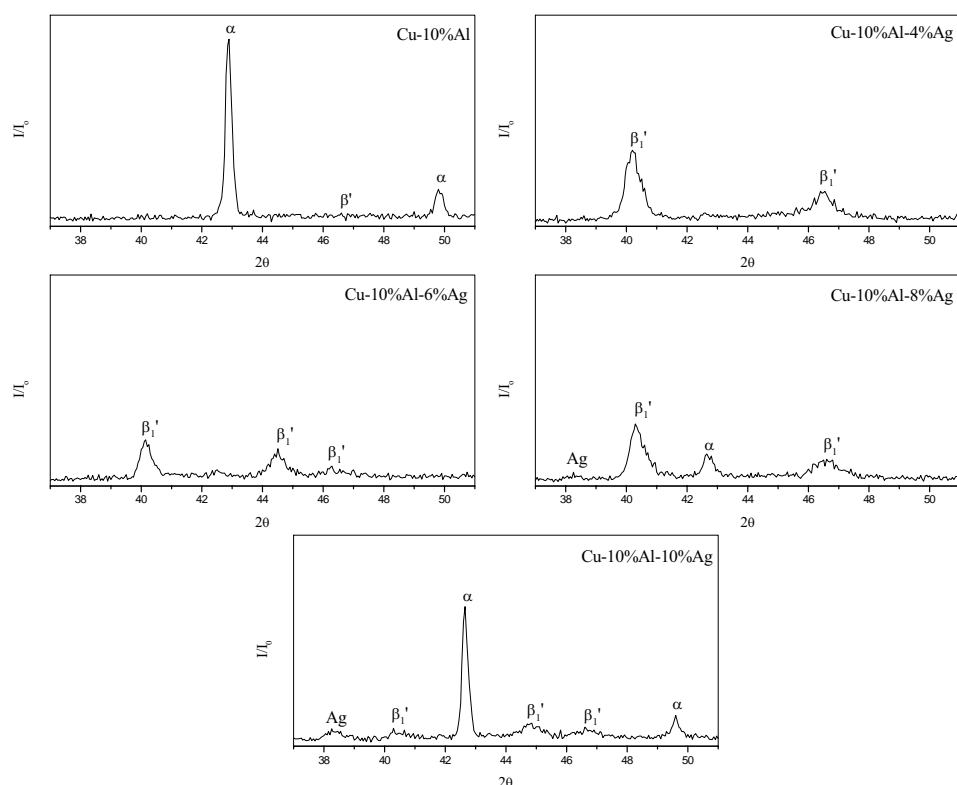


Figura 27. Difratomogramas de raios X obtidos para as amostras submetidas a têmpera a partir de 850  C.

Nas curvas das figuras 22, 23, 24 e 25 pode-se observar que a presença da prata exerce uma influência marcante sobre as transições que ocorrem em temperaturas no intervalo de 100 a 500  C, para as amostras inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850  C.   possível observar nas curvas dessas figuras que os picos associados com o ordenamento da fase α aumentam a sua intensidade até 6% de Ag e depois tornam a diminuir até 10 % de Ag. Isso parece indicar que adições crescentes de prata até 6 % devem aumentar a quantidade relativa da fase α devido   solubilização da prata na matriz, tornando a transição $\alpha \rightarrow \alpha_2$ mais favorável. Para a liga contendo 8% de Ag pode-se observar que este efeito diminui, indicando que a partir desta concentração as adições de Ag não alteram a transição $\alpha \rightarrow \alpha_2$. Isso confirma que há um limite máximo de solubilidade da Ag na liga Cu-10%Al, conforme discutido na pág. 35. Os resultados acima mostram que esse limite de solubilidade deve estar em torno de 6%Ag. O pico associado com o ordenamento da fase martensítica β' parece não sofrer grandes modificações com a adição de 4 % de Ag. Com 6 % este pico passa a aparecer como um “ombro” em torno da

temperatura de 280 °C, não sendo muito bem definido. Já a partir de 8% começa novamente a existir uma melhor definição deste pico e com 10 % de Ag este torna-se extremamente largo. Esses resultados parecem indicar que a adição de prata permite que se obtenha as fases martensíticas β' e β_1' em equilíbrio por meio de têmpera para as ligas com 4 e 6 % de Ag, e que a precipitação da prata parece ser o efeito dominante neste intervalo de temperaturas, para essas concentrações de Ag. Para adições de 8 e 10 % de Ag é possível observar que a transição $\beta' \rightarrow \beta_1'$ passa a ser o efeito dominante nesse intervalo de temperaturas, indicando que a prata parece não deslocar mais o limite de estabilidade das fases para concentrações mais elevadas de alumínio, a partir de 8 % de Ag. Também é possível observar que a transição $\beta' \rightarrow \beta_1'$ torna-se mais lenta a partir de 8 % de Ag, tornando mais largo o pico associado a esta transformação. Isso deve estar associado às alterações da estrutura da fase martensítica. O pico associado com a transição $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ e à decomposição de parte da fase $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$, que aparece em torno de 425 °C para a amostra sem prata, não foi detectado para as amostras contendo 4 e 6% de Ag. Para as amostras com 8 e 10 % de Ag este evento térmico apareceu em torno de 460 e 470 °C, respectivamente. As micrografias da figura 28, obtidas para a liga Cu-10%Al-4%Ag, mostram que esta concentração de prata não altera a seqüência das transformações de fase em relação a amostra sem prata (figura 21). Na figura 28 também é possível observar o início da formação da fase perlítica (fig. 28-c), que se dá através da decomposição da fase β_1 . Isso indica que a transformação $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ e a decomposição de parte da fase $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ estão ocorrendo junto com a precipitação da Ag e que a reação de precipitação é o processo dominante neste intervalo de temperaturas, não sendo possível detectar a transição $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ e a decomposição de parte da fase $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$. Com o aumento da concentração da Ag é possível observar um deslocamento destas transformações para temperaturas mais elevadas, o que pode estar relacionado com uma diminuição na velocidade da transição $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ e da decomposição de parte da fase $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$.

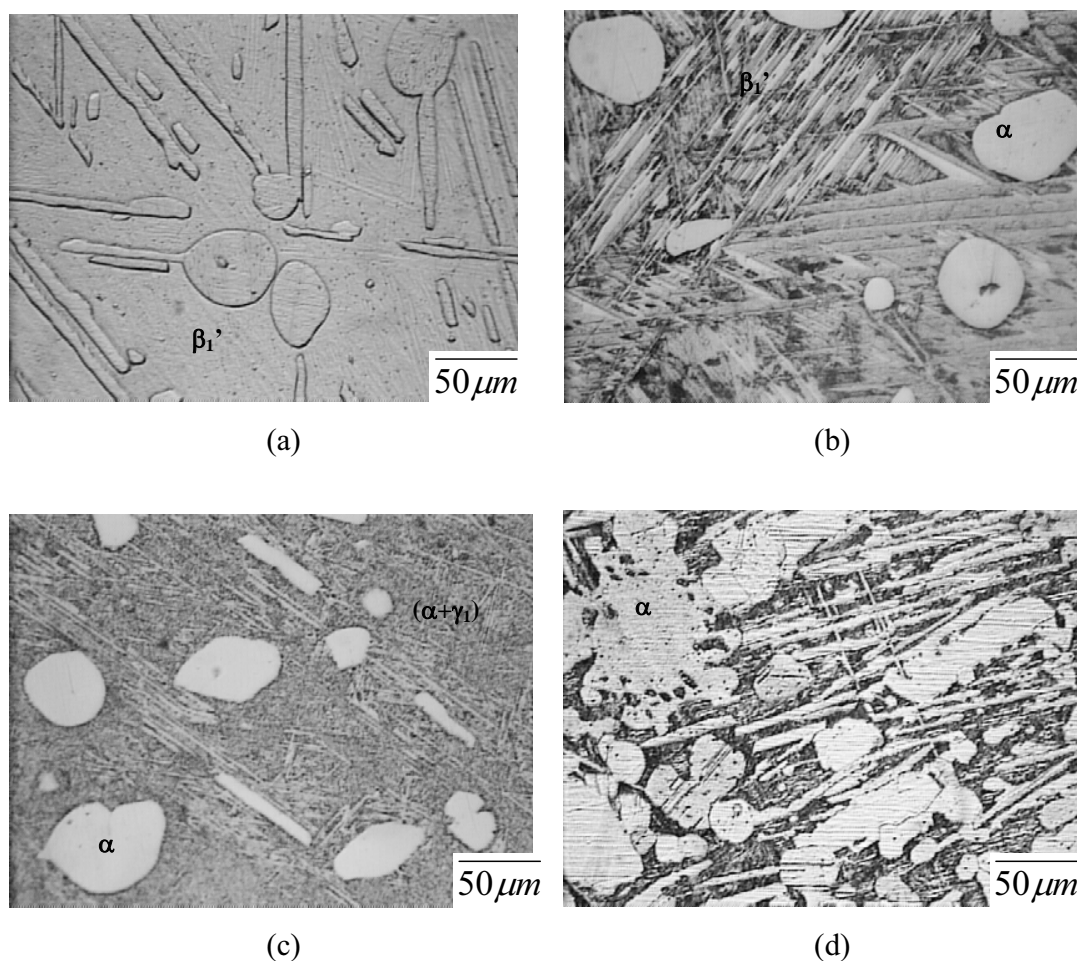


Figura 28. Micrografias ópticas (500x) obtidas para a liga Cu-10%Al-4%Ag previamente submetida a têmpera a partir de 850 °C (a), e em seguida submetida a têmperas a partir de 300 °C (b), 400 °C (c) e 600 °C (d).

Esses resultados indicam que adições crescentes de Ag à liga Cu-10%Al aumentam o intervalo de estabilidade da fase martensítica β_1' . Esse aumento no intervalo de estabilidade da fase martensítica deve estar associado com um processo onde parte da martensita β_1' é retransformada na fase β na temperatura da transformação nominal (sem adição de prata) e o restante da martensita, denominada hiperestabilizada, passa por um segundo estágio de transformação reversa em temperaturas muito mais elevadas, por meio de um processo de nucleação das lamelas da fase β [21]. Também foi possível observar que o pico correspondente à precipitação da prata é deslocado para temperaturas mais baixas até 6 % de Ag, volta a temperaturas mais elevadas para a concentração de 8% de Ag e não é

detectado para adições de 10% de Ag. Isso parece indicar que a precipitação de Ag ocorre preferencialmente quando se inicia a decomposição da fase β_1 , ou seja, no início da formação da fase perlítica. Isto deve ser devido ao fato da fase γ_1 possuir estrutura ccc complexa, com parâmetro de rede cerca de três vezes maior que a estrutura ccc comum [49] e, portanto favorece o início da precipitação da prata junto com a formação da perlita. Para a liga contendo 10 % de prata o pico relacionado com a decomposição da fase β_1 aparece num intervalo de temperaturas mais elevado e os resultados parecem indicar que esse intervalo está acima da temperatura de dissolução da prata na matriz, e por este motivo o pico associado à precipitação não é detectado.

Para as transformações que ocorrem entre 500 e 650 °C também foi possível observar que a presença da prata altera os eventos térmicos, em relação à amostra sem prata. Conforme mostra a figura 29, que corresponde à porção ampliada das curvas das figuras 20, 22, 23, 24 e 25 no intervalo de temperaturas citado, o primeiro pico, associado à transição $\beta_1 \rightarrow \beta$ aumenta sua intensidade proporcionalmente ao aumento da concentração de prata e o segundo pico, associado à transformação $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$, aumenta sua intensidade até 6 % de Ag e diminui novamente até quase desaparecer com 10 % de Ag.

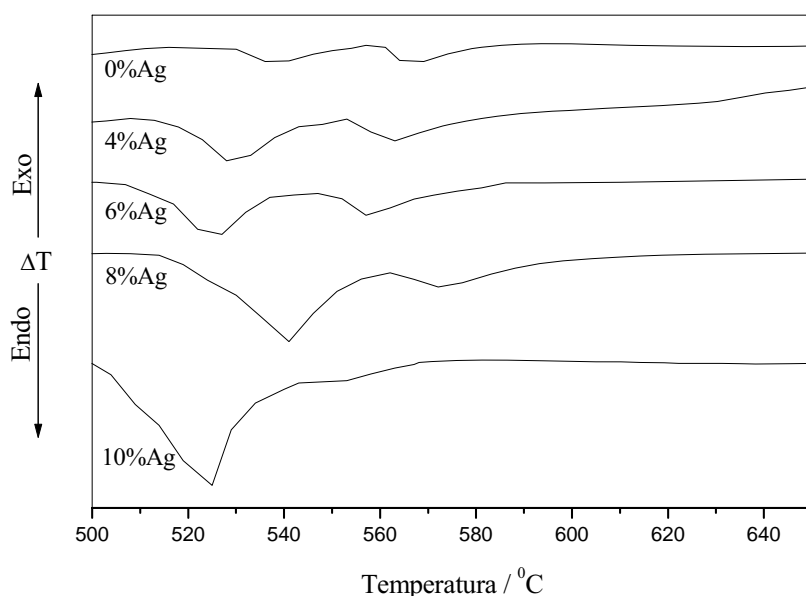


Figura 29. Porção ampliada das curvas ATD das figuras 20 e 22-25, no intervalo de temperaturas entre 500 e 650 °C.

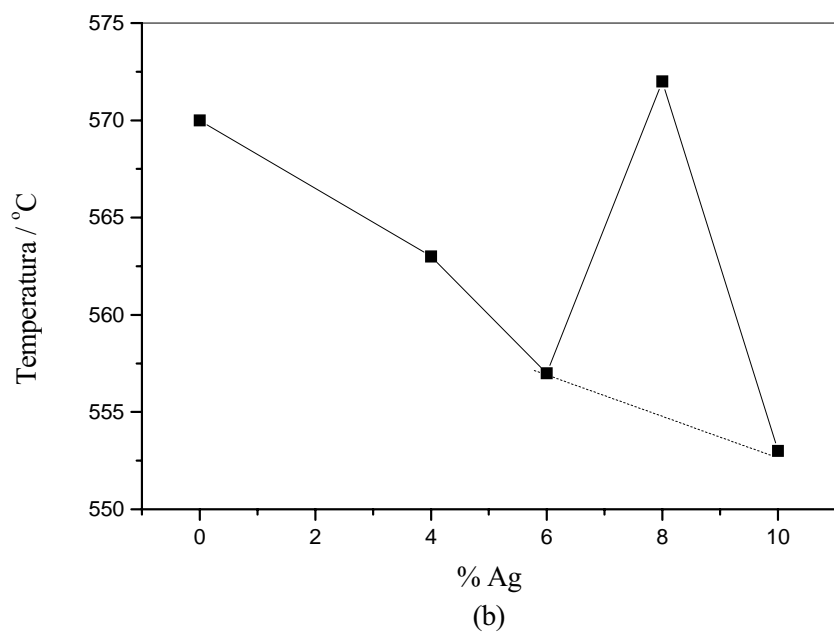
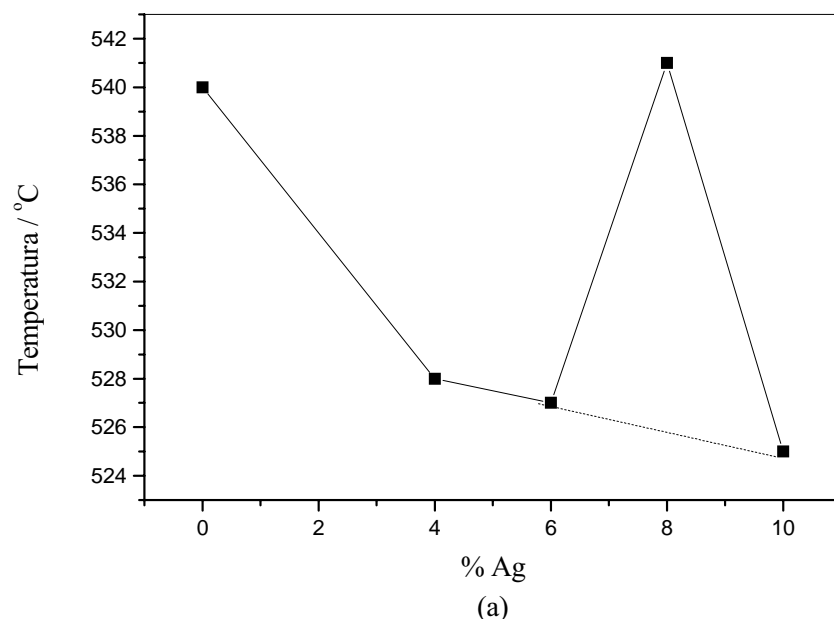


Figura 30. Gráficos da variação da temperatura de pico com a concentração de prata para as transições: a) $\beta_1 \rightarrow \beta$; b) $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$.

Para a transição $\beta_1 \rightarrow \beta$ esse aumento na intensidade do pico deve estar relacionado com o aumento da estabilidade da fase β_1 com as adições Ag. Para o segundo pico, associado com a transformação $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$, o comportamento deste evento térmico indica que o efeito da prata na estabilização da fase β_1 é mais intenso a partir de 6 % de Ag e que para a liga com 10% de Ag a decomposição da fase β_1 é quase totalmente suprimida. Esses resultados parecem indicar que a liga Cu-10%Al-10%Ag pode apresentar o efeito memória de forma [25]. As temperaturas em que ocorrem os eventos térmicos também sofreram alterações devido às adições de Ag. O deslocamento do pico correspondente à transição $\beta_1 \rightarrow \beta$ para temperaturas menores com adições de até 6%Ag deve estar associado ao deslocamento da concentração de equilíbrio, pela prata, para teores mais elevados de Al, permitindo que a fase β_1 seja formada com maior facilidade [50]. Para a liga com 8% de Ag a temperatura dessa transição retornou para um valor próximo daquele da amostra sem prata. Isso parece indicar que a adição de 8% de prata não favorece a formação da fase β_1 . Entretanto, com a adição de 10 % Ag o efeito observado foi o mesmo que aquele verificado para concentrações menores de prata, ou seja, o pico correspondente à transição $\beta_1 \rightarrow \beta$ volta a ser detectado em torno de 525 °C. Já para a transição $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$ também é possível observar uma diminuição da temperatura de transição até 6% de Ag, que deve estar associada à precipitação da fase α a partir da dissolução da prata, que precede esta transição e favorece a formação da fase β . Com 8% de Ag a temperatura dessa transição retornou próximo àquele valor da amostra sem prata. Isso parece confirmar que 8% de prata deve exceder o limite de solubilidade da Ag na matriz. Para a liga com 10% de Ag é possível observar uma continuidade do efeito verificado para ligas com concentrações de Ag menores. Os gráficos da figura 30 e a discussão acima mostram que existe um comportamento descontínuo da liga com 8% de Ag.

Para verificar a existência do efeito memória de forma na liga Cu-10%Al-10%Ag foi realizado um ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) com razão de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, no aquecimento e no resfriamento, com a liga previamente submetida a t ê mpera a partir de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sabe-se [18,26] que a existência do efeito memória de forma, além de suprimir a decomposição da fase β_1 , também provoca o aparecimento de um pico exotérmico em temperaturas baixas durante o resfriamento da amostra à razão constante. Esse pico está associado à transformação martensítica direta $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ e a temperatura onde se inicia essa transição é conhecida como M_s (martensitic start) e a temperatura na qual finaliza-se o evento térmico é chamada de M_f (martensitic finish).

Nas curvas da figura 31 pode-se observar que o pico associado à transformação martensítica direta, que deveria aparecer no intervalo de temperatura de 200 a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ [26] no resfriamento, é observado apenas na curva correspondente à liga com adição de 10%Ag (fig. 31-b) e no mesmo intervalo de temperaturas já registrado na literatura. O pico exotérmico em torno de $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ observado durante o resfriamento de ambas as amostras, está relacionado com a transição $\beta \rightarrow \beta_1$ [51]. Os picos presentes no aquecimento foram discutidos anteriormente na figura 25. A presença do pico correspondente à transição $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ indica que a liga Cu-10%Al-10%Ag pode apresentar o efeito memória de forma.

A presença de um retardo na reação de decomposição da fase β_1 não pode ser a única evidência a respeito do efeito memória de forma, já que toda liga que possui o efeito memória de forma possui um retardo na velocidade da reação de decomposição, mas nem toda liga que possui esse retardo tem o efeito memória de forma. Esse comportamento pode ser devido a uma perturbação adicional gerada pela presença da prata sobre a fase β_1 . Os difratogramas de raios X in-situ da figura 32 foram obtidos em diferentes temperaturas para o registro do intervalo no qual a fase β_1 é encontrada, uma vez que o sinal do DSC da figura 31-b é bastante fraco. Esses difratogramas mostram a presença das fases β_1 e γ_1 no intervalo de temperatura de 480 a $540\text{ }^{\circ}\text{C}$, confirmando que o sinal do DSC no mesmo intervalo de temperaturas está associado com a decomposição da fase $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ e que a prata está perturbando a decomposição dessa fase neste sistema.

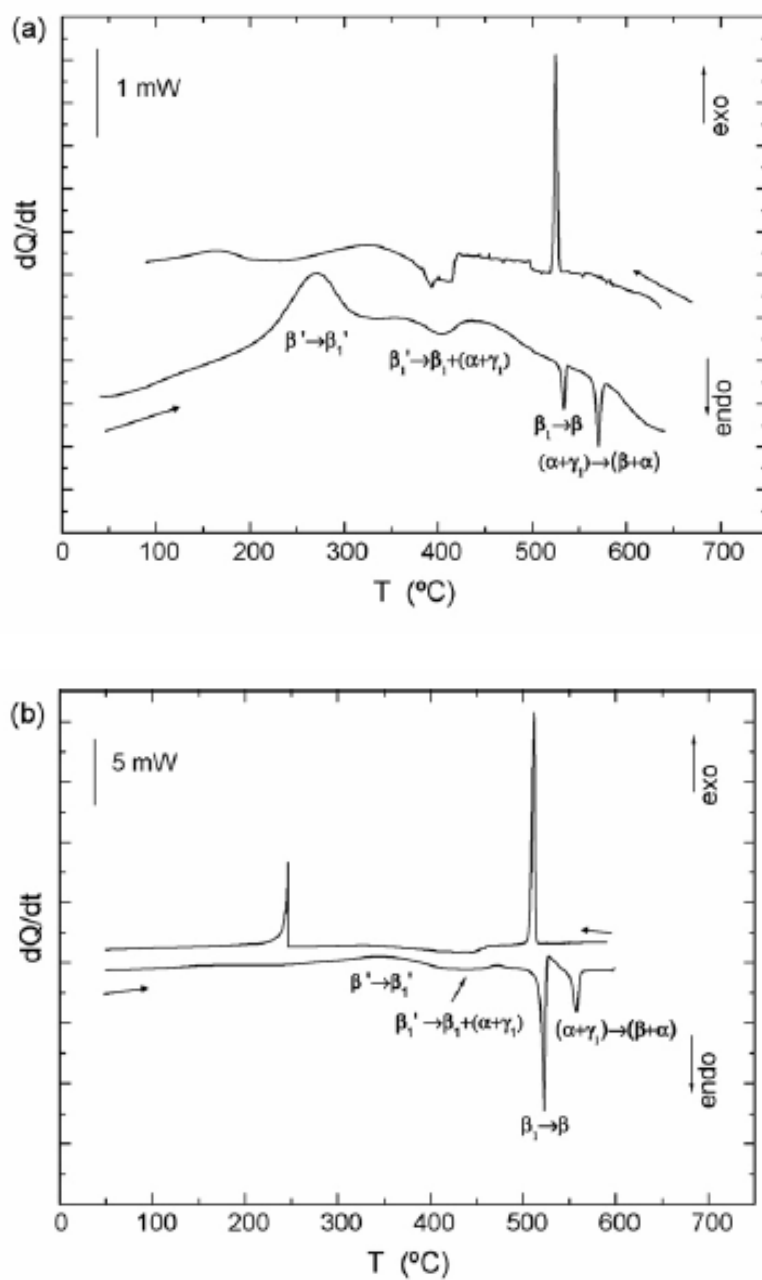


Figura 31. Curvas DSC obtidas para as ligas submetidas a têmpera a partir de 850  C com uma razão de 10  Cmin⁻¹: (a) Cu-10%Al e (b) Cu-10%Al-10%Ag.

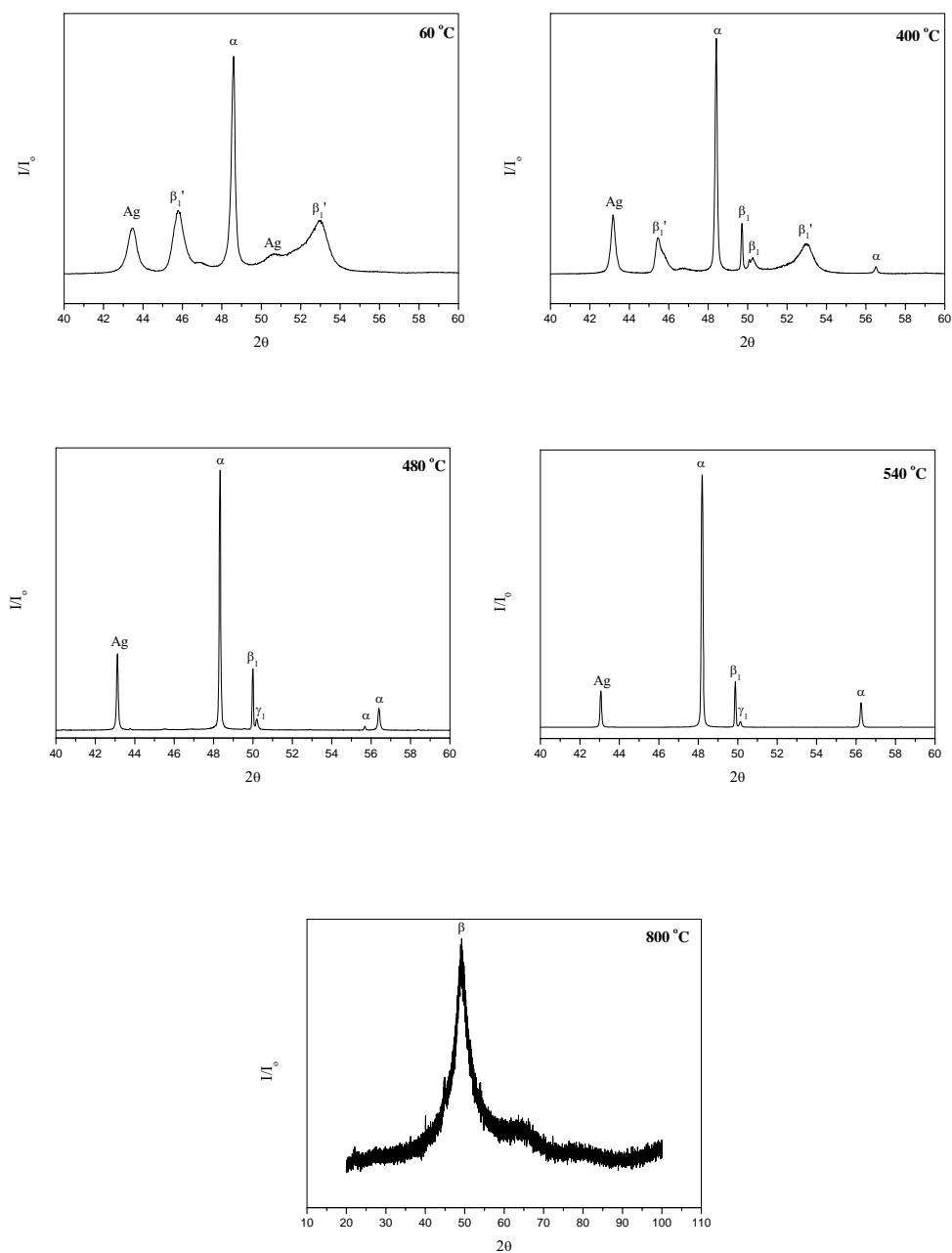


Figura 32. Difractogramas de raios X in situ obtidos com $\lambda = 1,746617 \text{ \AA}$ e 7098,6eV para a liga Cu-10%Al-10%Ag inicialmente submetida a tempera a partir 850 °C.

Para confirmar a presença do efeito memória de forma na liga Cu-10%Al-10%Ag suas propriedades mecânicas foram medidas sob carga compressiva e comparadas com aquelas obtidas nas mesmas condições para a liga Cu-10%Al. A figura 33 mostra as curvas de tensão-deformação obtidas para ambas as ligas. Durante o primeiro estágio de carga, as curvas são lineares e em seguida mudam levemente a sua inclinação. Um novo regime linear é alcançado quando a deformação prossegue. A primeira parte linear corresponde ao regime elástico da fase martensítica, enquanto o desvio da linearidade está associado com o início de deformação da martensita. A tensão associada com o final da parte linear inicial é chamada de tensão de deformação crítica da martensita, σ_d . O coeficiente angular do segundo regime linear corresponde ao progresso da deformação da martensita e este valor é denominado coeficiente de deformação, DS.

Nenhuma diferença significativa no σ_d foi observada entre ambas as ligas. Os valores de σ_d ficaram em torno de 360 MPa para a liga Cu-10%Al e 380 MPa para a liga Cu-10%Al-10%Ag. O endurecimento por deformação, chamado de DS, é mais elevado para a liga Cu-Al-Ag com $d\sigma/d\varepsilon$ em torno de 44 MPa/%, enquanto para liga Cu-Al este valor foi de 33 MPa/%. A deformação máxima medida sem sinal de falhas ficou em torno de 9% para ambas as ligas, a uma tensão máxima de 850 MPa para a liga Cu-Al-Ag e 650 MPa para a liga Cu-Al. Acima de (9%) de deformação foi observada uma descoesão granular na liga Cu-Al-Ag. Dessa forma, a presença de Ag é responsável pelo aumento na resistência à deformação da fase martensítica. A figura 34 mostra a superfície do material em diferentes níveis de deformação.

Quando uma carga mais elevada que σ_d é aplicada dois processos podem ocorrer: o crescimento das variantes da martensita às expensas das outras e/ou deformação plástica da martensita. A deformação resultante do primeiro processo é reversível durante o aquecimento acima da temperatura da transformação martensítica reversa, A_f , dando origem ao efeito memória de forma. A deformação plástica não é reversível durante o aquecimento. Para distinguir qual dos dois processos ocorre nas ligas analisadas, ciclos de tensão-deformação com carga máxima aplicada crescente foram feitos, aquecendo a amostra até 800°C depois de cada ciclo. O comprimento da amostra foi medido antes do teste de compressão (l_0), depois da compressão (l_f) e depois do aquecimento (l_f'). Os testes de compressão têm a grande vantagem de permitir a determinação da variação do

comprimento da amostra diretamente e com grande precisão. Neste caso, um paquímetro digital com precisão de $\pm 10^{-2}$ mm foi usado. As deformações de interesse neste caso são ε_{ret} , a deformação retida durante a descarga e ε_{tt} deformação retida depois do tratamento térmico, sendo $\varepsilon_{ret}=(l_o-l_f)/l_f$ e $\varepsilon_{tt}=(l_o-l_f')/l_o$, onde ε_{tt} é a deformação irreversível associada à deformação plástica e a diferença entre ε_{ret} e ε_{tt} é a deformação relacionada ao crescimento das variantes da martensita.

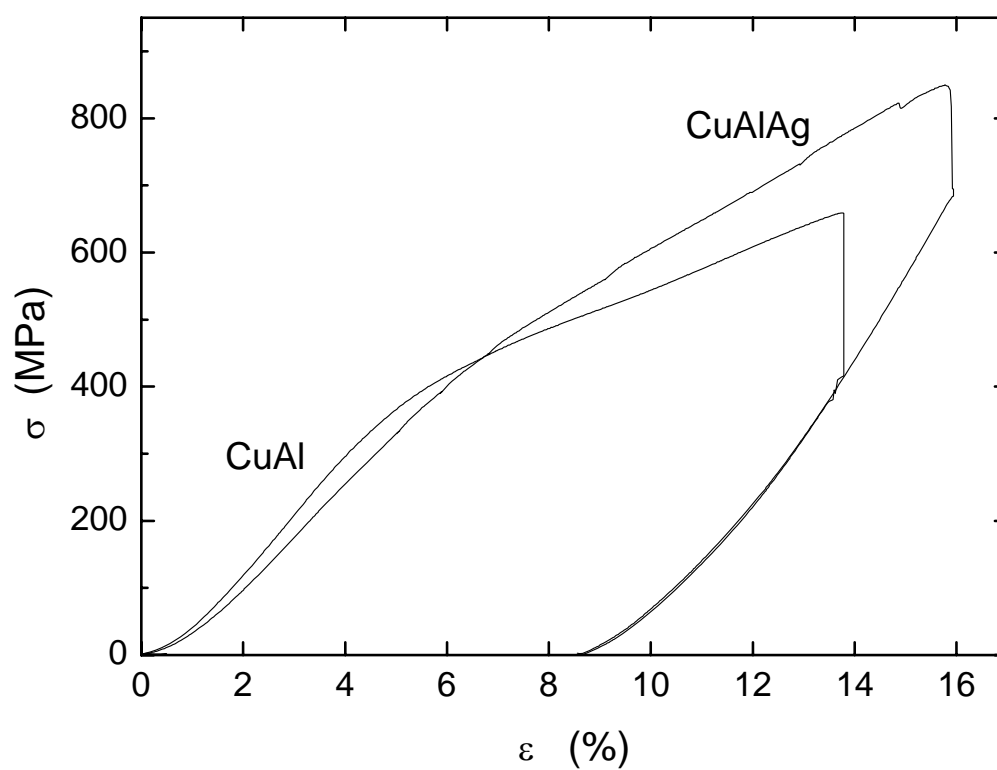


Figura 33. Curvas de compressão obtidas para as ligas Cu-Al e Cu-Al-Ag.

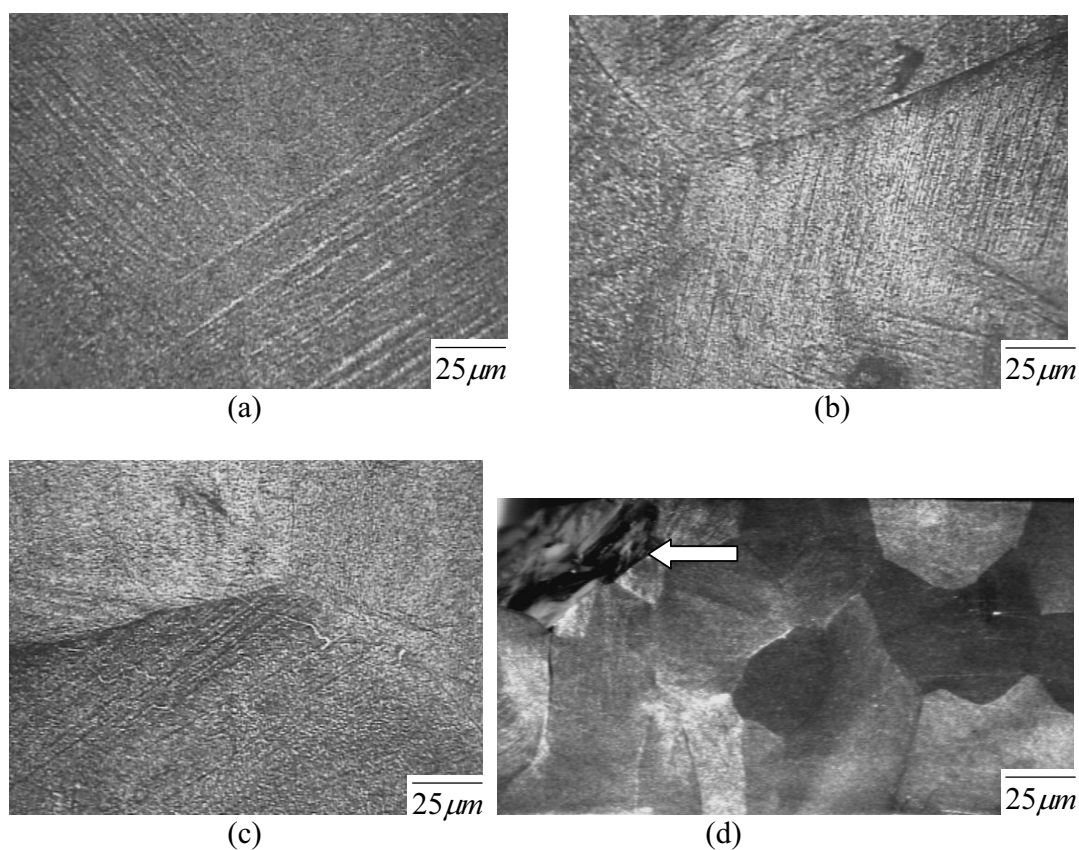


Figura 34. Micrografias ópticas obtidas para a liga Cu-10%Al-10%Ag. (a) martensita sem deformação; (b) com 3% de deformação (marcas são observadas); (c) com 5,7% de deformação (marcas dentro e fora dos grãos são observadas) e (d) com 9% de deformação (marcas dentro e fora dos grãos são observadas; por falhas de descoesão dos grãos, indicada pela seta).

As amostras de Cu-Al não mudam seu comprimento depois do aquecimento, portanto $\epsilon_{ret} = \epsilon_{tt}$ foi medido indicando que apenas ocorre deformação plástica da martensita. As amostras da liga Cu-Al-Ag mostraram algum grau de recuperação da forma. A figura 35 mostra esse comportamento. Como pode ser visto, o ϵ_{tt} é sempre menor que ϵ_{ret} , indicando que ambos os processos mencionados estão presentes na liga Cu-Al-Ag. Dessa forma, a liga Cu-Al-Ag mostra algum grau de capacidade memória de forma, enquanto a liga Cu-Al não apresenta essa capacidade.

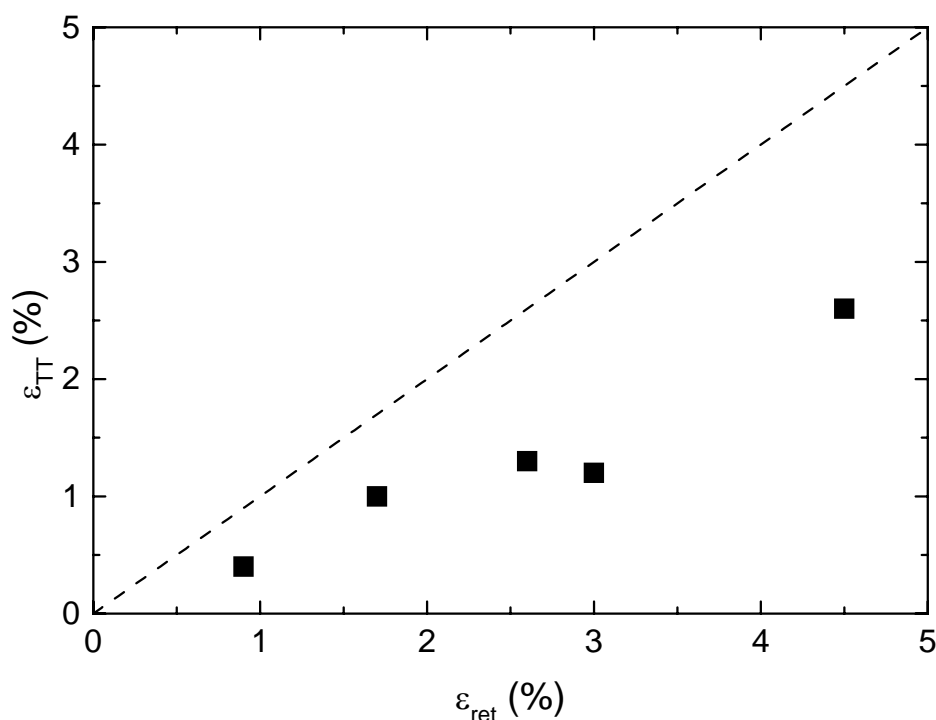


Figura 35. Deformação retida depois do tratamento térmico (ϵ_{TT}) em função da deformação retida durante a descarga (ϵ_{ret}). Linha tracejada corresponde a $\epsilon_{TT} = \epsilon_{ret}$.

Com o objetivo de analisar a influência da prata na estabilidade na fase β_1 , na liga Cu-10%Al-10%Ag, e estimar os valores das energias de ativação para as reações $\beta_1 \rightarrow \beta$ e $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$, foi realizado um estudo cinético não-isotérmico utilizando medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC). A figura 36 mostra as curvas obtidas para a liga Cu-10%Al-10%Ag, previamente submetida a têmpera a partir de 850 °C, em várias razões de aquecimento.

Na curva da figura 36-a é possível observar a presença de dois picos, um em torno de 516 °C e outro em torno de 550 °C, ambos endotérmicos. Como já discutido anteriormente na figura 25, o pico em torno de 516 °C está associado à reação $\beta_1 \rightarrow \beta$ e o outro em torno de 550 °C está relacionado à reação $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$. Esses picos são deslocados para temperaturas mais elevadas com o aumento da razão de aquecimento, como pode ser observado nas curvas, 36-b a 36-f.

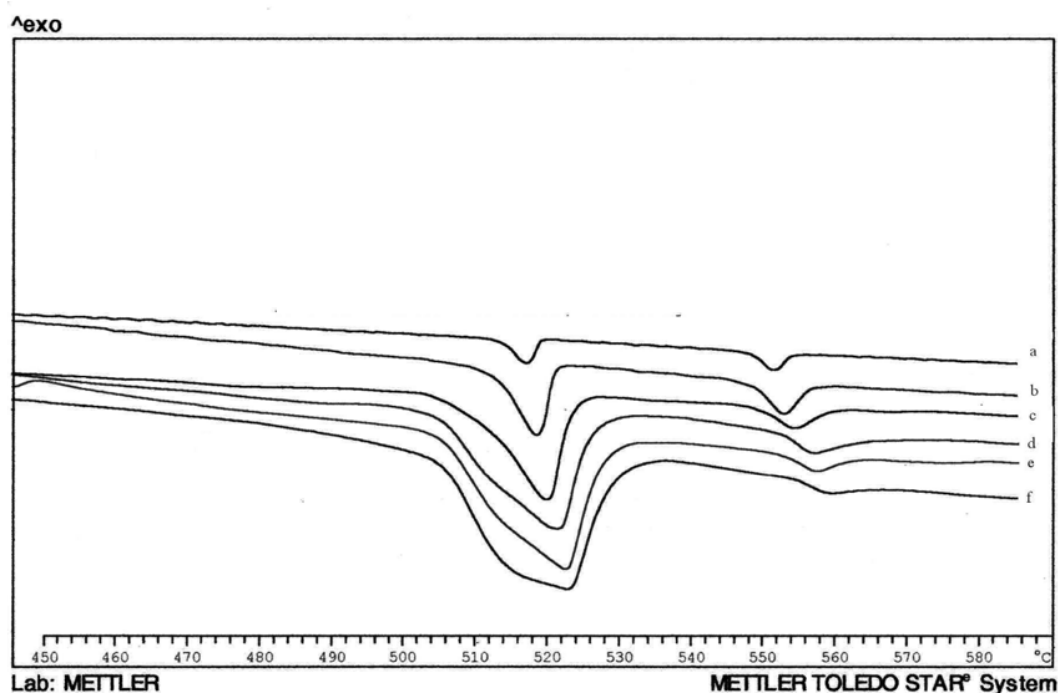


Figura 36. Curvas DSC obtidas para a liga Cu-10%Al-10%Ag com razão de aquecimento: (a) 2, (b) 5, (c) 10, (d) 15, (e) 20 e (f) 25 °Cmin⁻¹.

Para as transformações isotérmicas, a análise cinética é realizada aplicando-se o formalismo de Jonhson-Mehl-Avrami (JMA) [2]. Este método está baseado em uma expressão integral para a fração transformada, que é então diferenciada duas vezes com respeito ao tempo para obtenção dos parâmetros cinéticos [52].

A validade da equação de JMA para a cinética não-isotérmica foi examinada por Henderson [53], que mostrou que tal procedimento pode ser usado apenas sob algumas condições específicas:

1. quando a velocidade de crescimento da nova fase depende apenas da temperatura, e não explicitamente do tempo;
2. quando a velocidade da transformação não depende do histórico térmico;
3. quando a nucleação ocorre em partículas da segunda fase aleatoriamente dispersas.

Essas restrições limitam a aplicabilidade do formalismo de JMA, para a cinética não-isotérmica, às chamadas transformações de saturação de sítios [52], ou seja, quando a

nucleação ocorre muito no início da transformação e a velocidade de nucleação é zero depois disso. Sob estas restrições, Henderson [53] mostrou que o método de Kissinger e a equação de velocidade de Johnson-Mehl-Avrami são equivalentes, justificando o uso dos métodos de análise térmica para o estudo da cinética de transformação não-isotérmica de nucleação e crescimento, incluindo a obtenção de energias de ativação e ordens de reação.

Sabe-se que as transformações martensíticas utilizam um mecanismo não-difusivo para a transição de fase. Esse processo é bastante rápido, o que não permite que ocorra a etapa de crescimento dos núcleos. Portanto, nessa classe de transformação de fase não deve ser utilizado o método não-isotérmico. Já para as demais transições, o método pode ser utilizado satisfatoriamente.

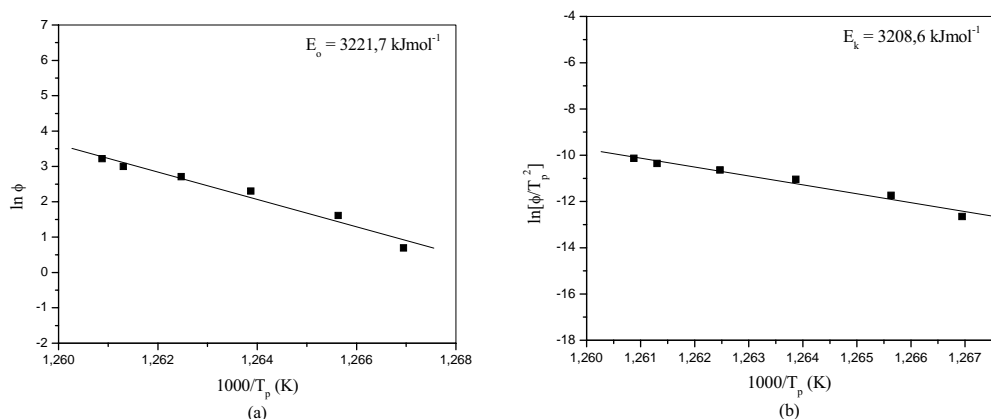
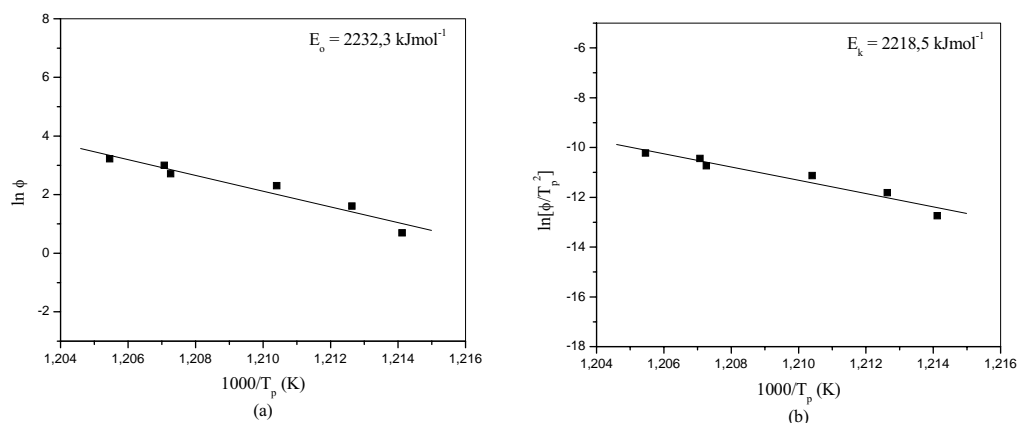
A energia de ativação (E_a) de uma transformação pode ser obtida, pelo método não-isotérmico, por medidas da temperatura T_p , no ponto de máximo da velocidade da reação, enquanto a razão de aquecimento ϕ permanece constante. Em um ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC), o máximo da velocidade de reação coincide com o pico da curva obtida experimentalmente. Medindo-se a temperatura de pico em várias taxas de aquecimento e determinando o coeficiente angular do gráfico de $\ln\phi$ (método de Ozawa: $\ln[\phi] = C - E/RT_p$ [54]) ou $\ln\phi/T_p^2$ (método de Kissinger: $\ln[\phi/T_p^2] = C - E/RT_p$ [55]), em função de $1/T_p$ é possível calcular a energia de ativação para a reação relacionada com o evento térmico [53]. Nas tabelas 2 e 3 estão mostrados os valores dos parâmetros utilizados na construção dos gráficos das figuras 37 e 38.

Tabela 2. Parâmetros obtidos a partir das curvas de DSC para a reação $\beta_1 \rightarrow \beta$.

ϕ/ Kmin^{-1}	$T_p/^\circ\text{C}$	$1000/T_p$ (K)	$\ln\phi$	$\ln\phi/T_p^2$
2	516,30	1,2669	0,69315	-12,649
5	517,12	1,2656	1,6094	-11,735
10	518,22	1,2639	2,3026	-11,045
15	519,10	1,2625	2,7081	-10,641
20	519,83	1,2613	2,9957	-10,355
25	520,10	1,2609	3,2189	-10,133

Tabela 3. Parâmetros obtidos a partir das curvas de DSC para a reação $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$.

ϕ/Kmin^{-1}	$T_p/^\circ\text{C}$	$1000/T_p$ (K)	$\ln\phi$	$\ln\phi/T_p^2$
2	550,64	1,2141	0,69315	-12,734
5	551,65	1,2126	1,6094	-11,820
10	553,17	1,2104	2,3026	-11,131
15	555,32	1,2073	2,7081	-10,731
20	555,45	1,2071	2,9957	-10,443
25	556,56	1,2055	3,2189	-10,223

Figura 37. Gráfico de (a) $\ln \phi$ em função de $1000/T_p$ (método de Ozawa) e (b) $\ln \phi/T_p^2$, obtido para a reação $\beta_1 \rightarrow \beta$ (método de Kissinger).Figura 38. Gráfico de (a) $\ln \phi$ em função de $1000/T_p$ (método de Ozawa) e (b) $\ln \phi/T_p^2$, obtido para a reação $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$ (método de Kissinger).

Os valores das energias de ativação obtidos a partir dos coeficientes angulares das retas nos gráficos das figuras 37 e 38 foram: $E_o = 3221,7 \text{ kJmol}^{-1}$ e $E_k = 3208,6 \text{ kJmol}^{-1}$ para a transição $\beta_1 \rightarrow \beta$, usando os métodos de Ozawa e Kissinger respectivamente e $E_o = 2232,3 \text{ kJmol}^{-1}$ e $E_k = 2218,5 \text{ kJmol}^{-1}$ para a transição $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$, usando os métodos de Ozawa e Kissinger respectivamente. Como já observado a partir de dados da literatura para as ligas Cu-Al [56], a reação eutetóide $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$, sob condições não-isotérmicas, é um processo controlado pela interface e o valor obtido para a energia de ativação, utilizando o método de Kissinger, é 650 kJmol^{-1} . Neste trabalho os valores da energia de ativação obtidos por ambos os métodos, Ozawa e Kissinger, embora semelhantes entre si, são bastante elevados em relação àquele encontrado na literatura para a reação eutetóide. Os valores mais elevados das energias de ativação, nas duas reações consideradas, devem estar associados à presença da prata e ao efeito de retardo que ela provoca na decomposição da fase β_1 . Como já foi observado, a presença de Ag aumenta a estabilidade da fase β_1 , dificultando sua decomposição e aumentando assim a quantidade relativa dessa fase, em temperaturas onde ela já deveria ter iniciado sua decomposição. Dessa forma, a prata cria condições desfavoráveis para a ocorrência da reação $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$, aumentando então o valor da energia de ativação necessária para a reação. Sendo assim, entre os átomos de Al e Ag deve ocorrer uma interação que favorece a estabilidade da fase β_1 e deve ser responsável pelo valor mais elevado ainda da energia de ativação para a transição $\beta_1 \rightarrow \beta$, quando comparado com a reação eutetóide.

4.3. Estudo da influência de adições de Ag na variação da microdureza da liga Cu-10%Al

Inicialmente, foi feito um estudo sobre a influência de adições de Ag na microdureza da liga Cu-10%Al, em amostras submetidas a um recozimento prolongado. O gráfico da figura 39-a mostra a curva de variação da microdureza das ligas Cu-10%Al, Cu-10%Al-4%Ag, Cu-10%Al-6%Ag, Cu-10%Al-8%Ag e Cu-10%Al-10%Ag (m/m), inicialmente recozidas, em função da concentração de Ag. Nesse gráfico observa-se um decréscimo na microdureza com o aumento da concentração de Ag. Esse comportamento difere daquele esperado, uma vez que dados anteriores obtidos para ligas com diferentes concentrações de Al sempre indicaram um aumento na microdureza das ligas com o aumento da concentração de Ag [57]. Um exemplo desse comportamento pode ser observado no gráfico da figura 39-b, correspondente à variação da microdureza da liga Cu-9%Al com adições de Ag. Essa diminuição nos valores da microdureza deve estar associada com a microestrutura das ligas e com a formação de precipitados ricos em prata durante o resfriamento lento das amostras.

A figura 40 mostra as micrografias eletrônicas de varredura obtidas a partir de amostras das 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 previamente recozidas a 850 °C. Essas micrografias foram obtidas nos contornos de grão, região na qual foram feitas as medidas de variação da microdureza das ligas. A liga Cu-10%Al localiza-se na região do campo bifásico ($\alpha + \alpha_2$) do diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al (fig. 8, pág. 24). Na micrografia da figura 40-a, correspondente à liga sem adições de prata, pode-se observar uma microestrutura lamelar complexa nos contornos de grão da fase α -Cu. Essa microestrutura está associada com a fase ($\alpha + \gamma_1$). Como já discutido na página 29, a microestrutura da fase ordenada α_2 não pode ser detectada por metalografia.

Nas micrografias das figuras 40-b a 40-e, correspondentes às ligas com adições de Ag, foram observadas algumas mudanças na microestrutura das amostras. É possível notar a presença de uma microestrutura lamelar complexa, composta por uma região clara e uma região escura, nos contornos de grãos da fase α -Cu primária. Dados da literatura mostram que essa região clara corresponde à fase α e a região escura à fase rica em alumínio γ_1 [42]. Nessa microestrutura complexa observa-se um aumento relativo da fase γ_1 que compõe as

lamelas da fase ($\alpha + \gamma_1$) com o aumento do teor de Ag, e para a liga com 10%Ag são observados alguns precipitados de Ag localizados preferencialmente sobre as lamelas da fase γ_1 .

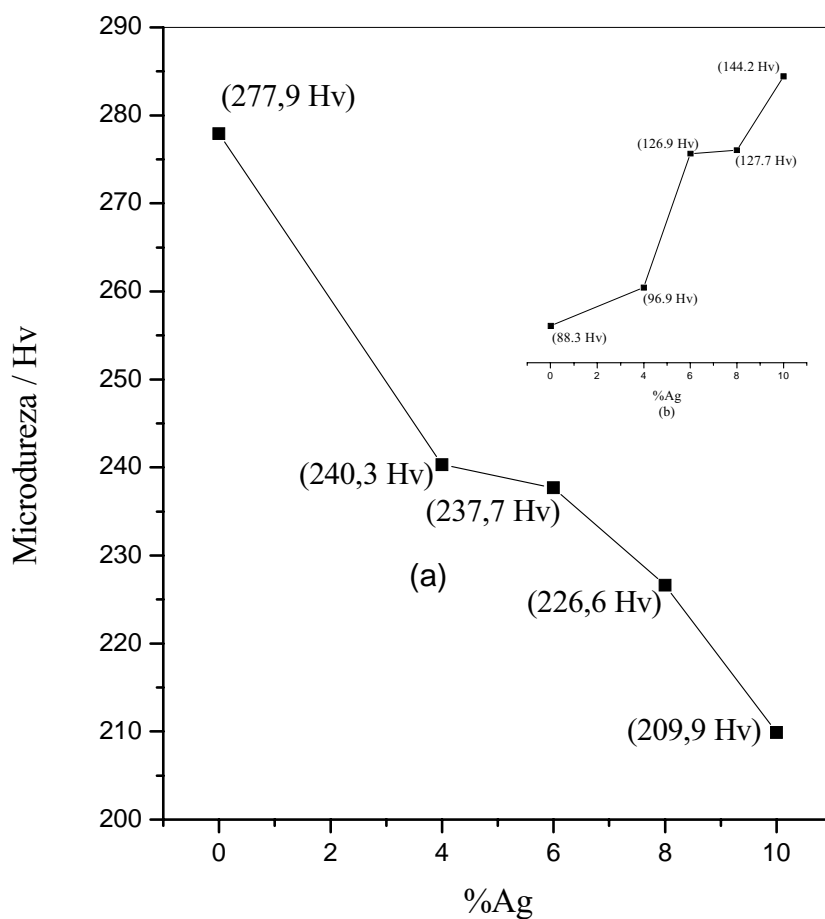


Figura 39. Gráficos da variação da microdureza com a concentração de Ag para as ligas: (a) Cu-10%Al; (b) Cu-9%Al, inicialmente recozidas

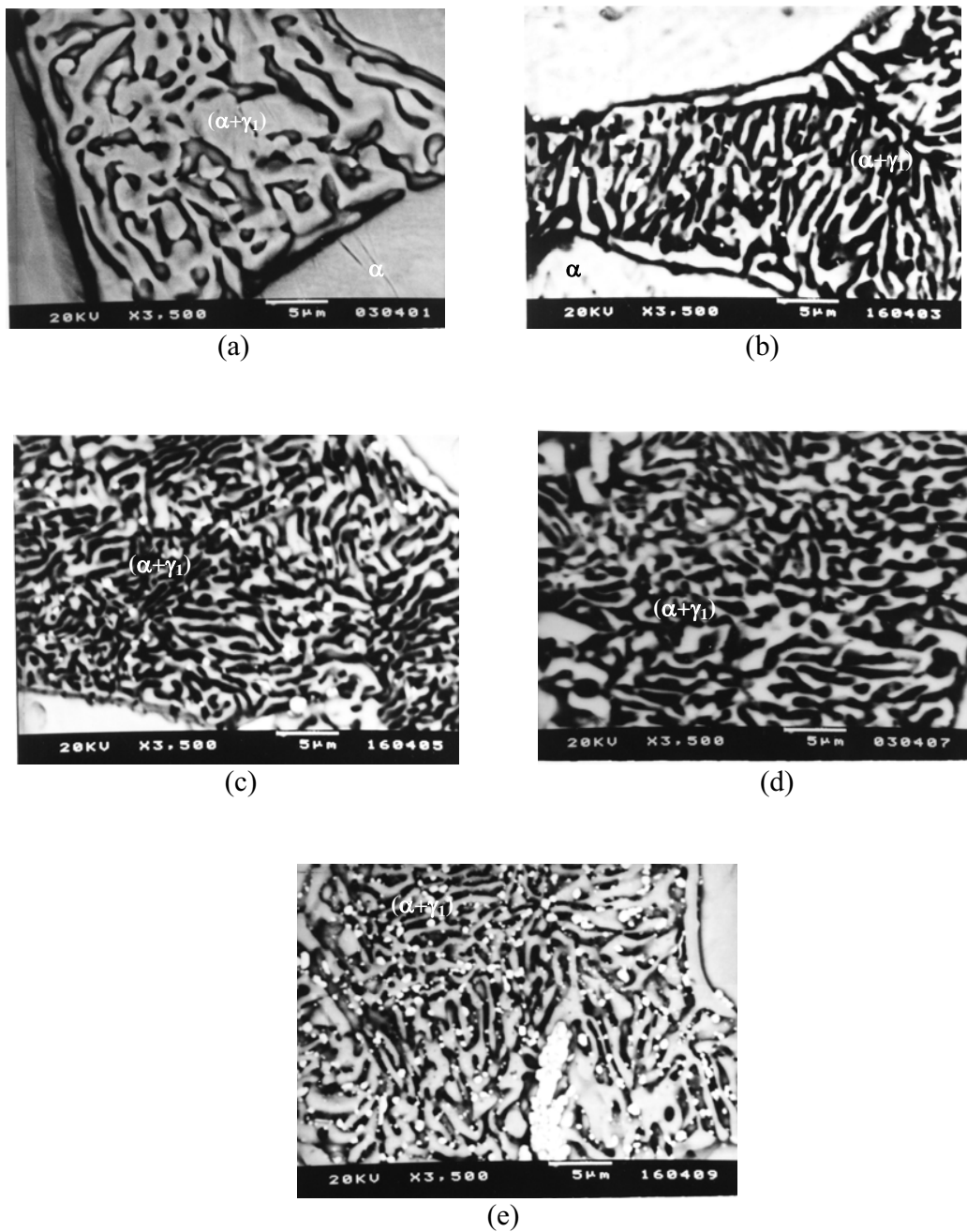


Figura 40. Micrografias eletrônicas de varredura obtidas a partir de amostras das ligas (a) Cu-10%Al, (b) Cu-10%Al-4%Ag, (c) Cu-10%Al-6%Ag, (d) Cu-10%Al-8%Ag e (e) Cu-10%Al-10%Ag previamente recozidas.

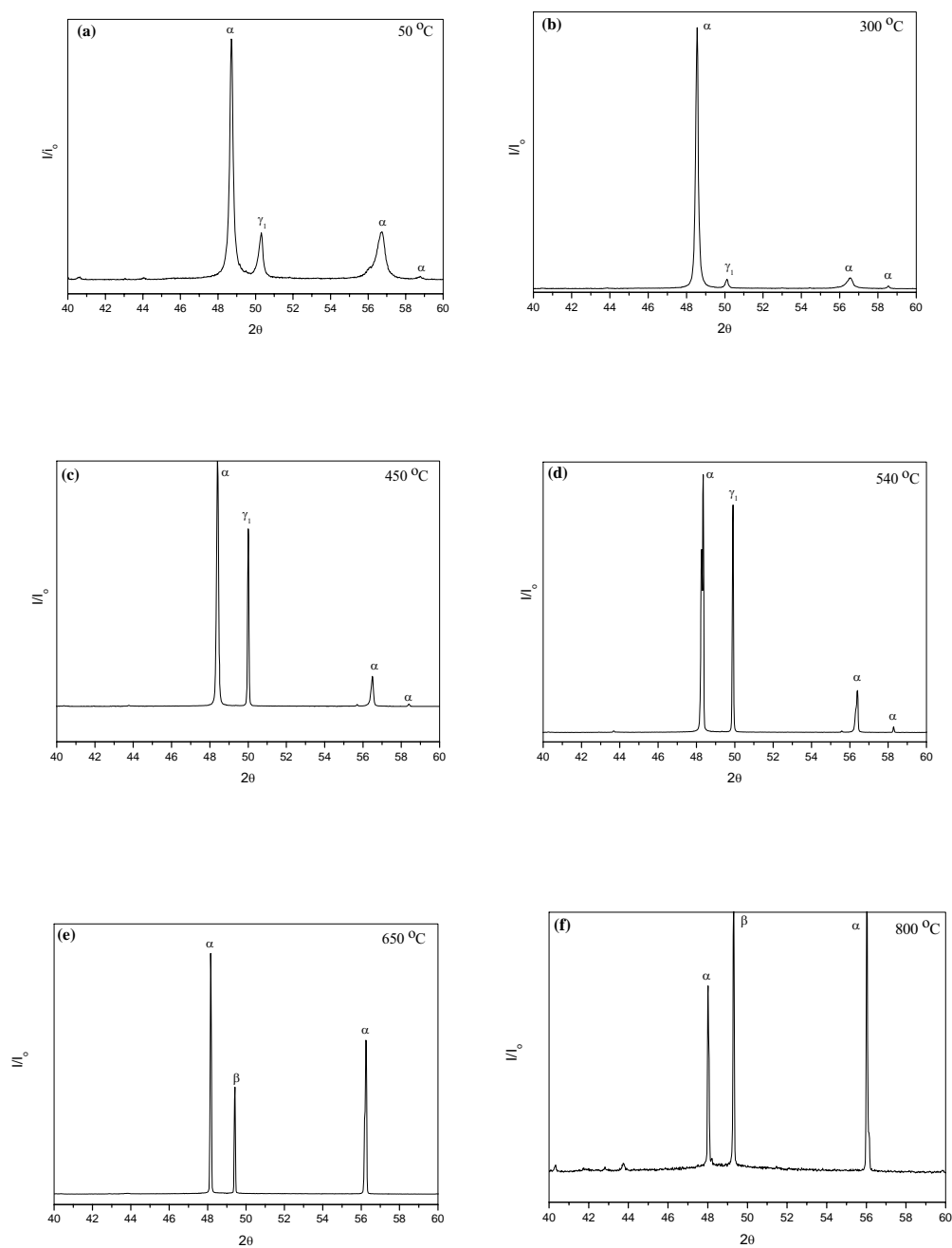


Figura 41. Difractogramas de raios X in-situ obtidos para a liga Cu-10%Al inicialmente recozida.

Quando a fase β é resfriada lentamente, uma transformação reversível do tipo eutetóide ocorre, $\beta \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$, como mostrado nos difratogramas de raios X da figura 41, obtidos para a reação inversa. A maneira como esta reação acontece é bastante semelhante à transformação eutética, onde a fase primária é um líquido em substituição ao sólido [58]. No caso das ligas do sistema Cu-Al a microestrutura resultante no resfriamento lento é composta de lamelas de γ_1 embebidas em α , como mostrado nas figuras 40-b a 41-e. Esta estrutura complexa é conhecida como fase perlítica ($\alpha + \gamma_1$) (denominação herdada dos aços) ou mistura eutetóide. A primeira etapa da formação da fase perlítica é a nucleação, ou da fase α ou da fase γ_1 , nos contornos de grão da fase β . Que fase nucleará primeiro dependerá da estrutura dos contornos de grão e da composição da liga estudada. Como a liga Cu-10%Al está localizada no campo hipoeutetóide do diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al, primeiro deverá ocorrer uma precipitação da fase α primária e, em seguida, a supersaturação desigual da fase β com respeito às fases α e γ_1 . A precipitação da α primária é um indicativo de que há um excesso de α no sistema e, portanto ocorrerá uma supersaturação mais elevada de α em relação a γ_1 . Sendo assim, na liga Cu-10%Al deverá nuclear primeiro a fase α da perlítica. Quando uma fase pró-eutetóide já existe (como nesse caso, a α primária) a fase perlítica nucleará no lado incoerente (fase β), e isso produzirá uma orientação diferente entre as fases α e γ_1 , como visto na figura 40-b a 40-e. Dando seqüência, a fase α nucleará nos contornos de grão da α primária com interface coerente e orientação relacionada à α primária e interface incoerente com β (veja fig. 42-i) e a fase γ_1 nucleará em uma posição adjacente a α , também com interface coerente e orientação relacionada à α primária (fig. 42-ii a iv).

Como mencionado anteriormente, o crescimento da fase perlítica na liga Cu-10%Al é semelhante ao crescimento das lamelas de uma solução eutética, com a fase β substituindo o líquido. A figura 43 mostra como duas fases podem crescer cooperativamente. Durante a formação da fase α rica em Cu, um excesso de átomos de Al difunde-se lateralmente por uma distância curta e é incorporado pela fase γ_1 , rica em Al. Da mesma forma, os átomos de Cu rejeitados por γ_1 difundem-se através da fase β para uma posição lateral favorecendo o crescimento das lamelas de α . A velocidade com que a mistura eutetóide crescerá dependerá de quão rápido o processo de difusão atômica poderá

ocorrer e isso dependerá da difusividade dos átomos presentes e do espaçamento interlamelar λ . Portanto, um espaçamento interlamelar pequeno favorecerá um crescimento rápido.

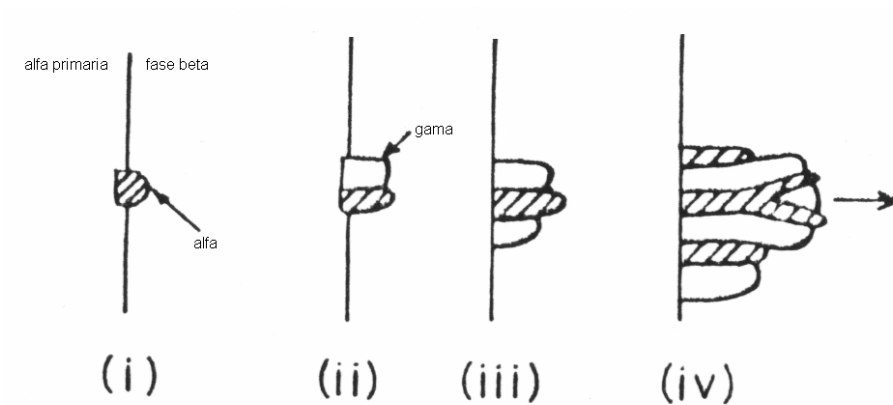


Figura 42. Ilustração do mecanismo da nucleação da fase perlítica.

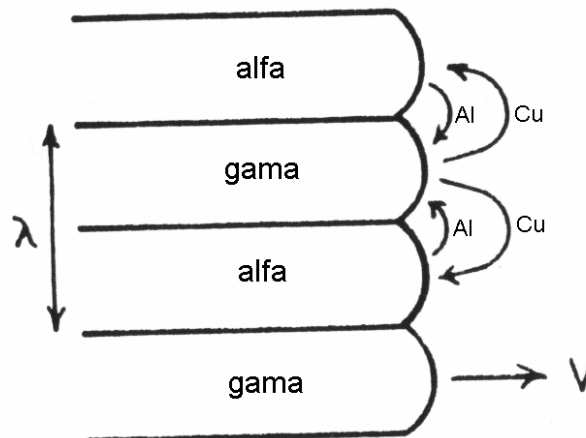


Figura 43. Ilustração do mecanismo de crescimento das lamelas da fase perlítica.

No tratamento térmico de recozimento as amostras foram deixadas por cinco dias a uma temperatura de 850 °C e em seguida foram resfriadas lentamente (1 °Cmin⁻¹, neste

caso) até a temperatura ambiente. Quando as amostras estão em temperaturas elevadas, a maior parte da prata presente está solubilizada na matriz. Com o decréscimo da temperatura, a prata que excede o limite de solubilidade na liga Cu-10%Al é dragada para os contornos de grão para formar os núcleos dos precipitados ricos em prata [42]. A partir de uma dada temperatura esses núcleos começam a crescer e a engrossar [44]. A micrografia da figura 40-e mostra que há uma formação preferencial de precipitados na região rica em Al. Isso é devido à grande afinidade química do par Ag-Al, o que deve interferir no processo de crescimento das lamelas da fase perlítica. A presença desses precipitados de Ag deve perturbar o mecanismo de difusão do Al, já que existe uma grande afinidade entre a prata e o alumínio. Sendo assim, o alumínio tenderá a se solubilizar, mais rapidamente, no precipitado de prata e, portanto aumentará o gradiente de concentração de Al na interface das lamelas da fase γ_1 . Como a afinidade do par Cu-Ag é menor, esses precipitados não interferirão no processo de difusão do Cu. Dessa forma, cria-se uma diferença na quantidade de material que chega na interface das lamelas da fase complexa ($\alpha + \gamma_1$), e isso produz uma quantidade maior de γ_1 que de α , como mostrado nas figuras 40-b a 40-e. Esse aumento na quantidade da fase γ_1 e a presença de precipitados ricos em Ag (dureza em torno de 70 Hv) devem contribuir para a diminuição da microdureza das ligas.

As variações da fração relativa das fases α e da fase rica em prata foram calculadas, em relação à fase α , usando o método da comparação direta [59]. De acordo com este método, as intensidades integradas dos picos de difração são proporcionais à quantidade relativa de uma fase formada em uma temperatura qualquer e segue a relação abaixo:

$$W = \frac{I_{\gamma_1}}{I_{\alpha}} \quad (20)$$

onde I_{α} é a intensidade integrada do pico de difração da fase α , I_{γ} é a intensidade do pico de difração da fase γ_1 e W é proporcional à variação da fração de uma fase particular formada. As frações da fase γ_1 e da fase rica em Ag em relação à fase α foram calculadas a partir da figura 44 e as variações destas frações relativas com a concentração de Ag são mostradas nas figuras 45 e 46.

Para estes cálculos foram escolhidos os picos de difração localizados em $56,5^\circ$ para a análise da fase α , $49,5^\circ$ para a fase γ_1 e $43,4^\circ$ para a fase rica em prata. Os resultados obtidos mostraram um aumento da fração relativa da fase γ_1 e um conseqüente decréscimo da fase α até 8%Ag (fig. 45) e um aumento da fração relativa de Ag até 8%Ag (fig. 46). Isto confirma o que foi observado nas micrografias da figura 40, onde foi constatado um aumento da fração relativa da fase γ_1 na fase perlítica devido à presença da Ag. Este aumento na fração relativa da fase γ_1 , na fase complexa ($\alpha + \gamma_1$), foi associado com mudanças na difusividade do Cu e do Al durante o resfriamento lento das amostras, na presença de Ag.

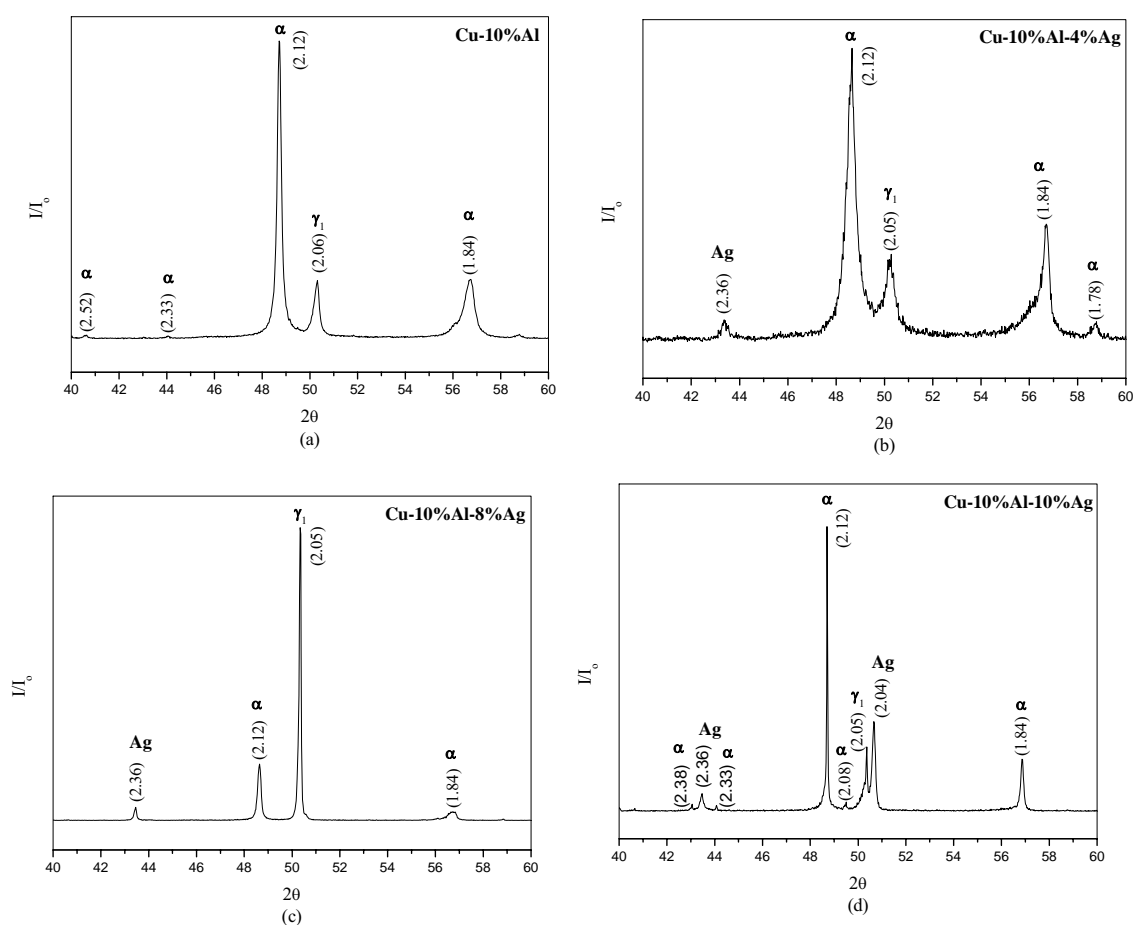


Figura 44. Difratoogramas de raios X obtidos para as ligas inicialmente recozidas.

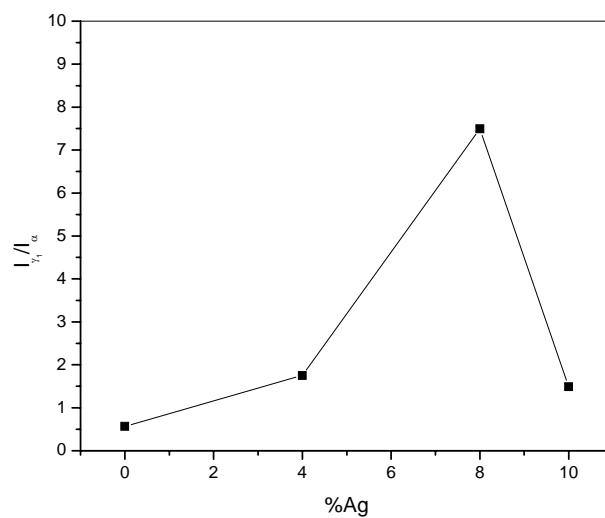


Figura 45. Gráfico da variação relativa de γ_1/α em função da concentração de prata.

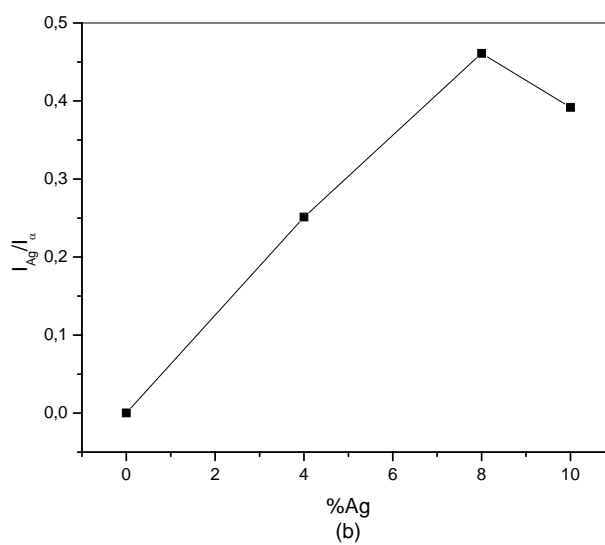


Figura 46. Gráfico da variação relativa de Ag/α em função da concentração de prata.

O gráfico da figura 47 mostra a curva de variação da microdureza das ligas Cu-10%Al, Cu-10%Al-4%Ag, Cu-10%Al-6%Ag, Cu-10%Al-8%Ag e Cu-10%Al-10%Ag (m/m), submetidas a têmpera, em função da concentração de Ag.

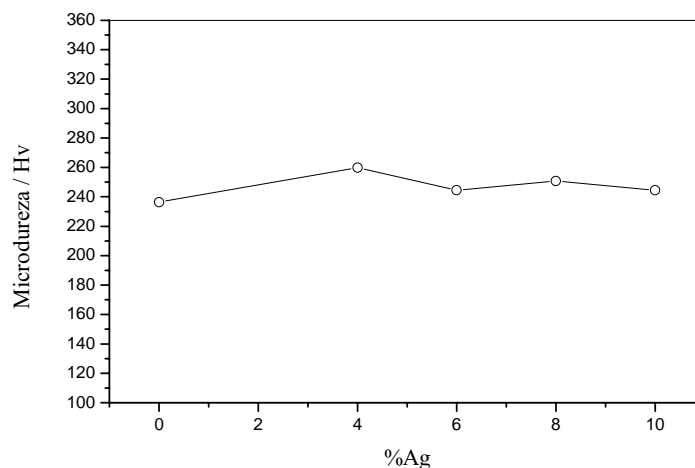


Figura 47. Gráficos da variação da microdureza com a concentração de Ag para as ligas submetidas a têmpera.

Neste gráfico, a microdureza das ligas submetidas a têmpera permanece praticamente constante, independentemente da quantidade de prata adicionada. Sabe-se que em temperaturas elevadas há formação de um excesso de vacâncias e que essas vacâncias estão relacionadas à variação da microdureza das ligas do sistema Cu-Al, quando retidas na têmpera [46]. A presença da prata na liga Cu-10%Al deve introduzir perturbações adicionais ao sistema e dessa forma elevar a concentração de vacâncias nas amostras. As vacâncias podem ser consideradas como regiões de baixa energia livre no sistema em questão, favorecendo então a sua ocupação por átomos de prata dissolvidos na matriz em temperaturas elevadas. Essa ocupação diminui a concentração de vacâncias em excesso e faz com que as ligas não sofram grandes variações em sua microdureza com as adições de prata, quando submetidas a têmpera a partir de temperaturas elevadas. Além dos fatores já citados, os valores constantes da microdureza, verificados para as ligas de Cu-10%Al com adições de Ag, podem também estar relacionados com a formação da fase β_1' e a presença de precipitados ricos em Ag não-dissolvidos durante a têmpera.

A figura 48 mostra as micrografias eletrônicas de varredura obtidas a partir de amostras das 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 a partir de 850 °C. Nessas micrografias pode-se observar uma diminuição da solubilidade da Ag na matriz rica em Cu a partir de 6%Ag. Essa prata não-solubilizada, como dito anteriormente, deve contribuir para a diminuição da microdureza da liga Cu-10%Al, junto com os fatores já mencionados. Além disso, pode-se observar também uma mudança estrutural com o aumento da concentração da Ag.

A micrografia da figura 48-a, que corresponde à liga sem adições de Ag, mostra uma microestrutura em forma de agulhas característica da fase martensítica β' . Na presença de 4%Ag essa estrutura começa a apresentar “rodas” ou “rosetas”, ainda na presença das agulhas da fase β' . Essas “rodas” ou “rosetas” são características da estrutura da fase martensítica do tipo β_1' em ligas do sistema Cu-Al. Já com 6% e 8%Ag, a estrutura da fase β_1' é dominante, e para a liga com 10%Ag ocorre uma fragmentação da microestrutura da fase martensítica e a formação de uma grande quantidade de fase α . Essas micrografias confirmam que na presença de até 6%Ag é possível obter as fases martensíticas β' e β_1' em equilíbrio por meio de têmpera. Acima dessa concentração a fase metaestável dominante é a β_1' . Isso confirma também que adições crescentes de Ag deslocam a concentração de Al para teores mais elevados.

Dados da literatura [19] mostram que há variações na microdureza das diferentes estruturas da martensita das ligas de Cu-Al, como visto na figura 49. Estas alterações são devidas, principalmente, a um maior grau de ordenamento da martensita com o aumento da concentração de Al. Como visto na discussão acima, a presença de Ag aumenta a quantidade relativa de alumínio nas ligas Cu-Al-Ag, e contribui para um aumento no grau de ordenamento das amostras, mas a diminuição da solubilidade dos precipitados de Ag contribui para a diminuição da dureza. Sendo assim, em média, o valor da medida de microdureza nas amostras deve permanecer constante, como mostrado no gráfico da figura 47.

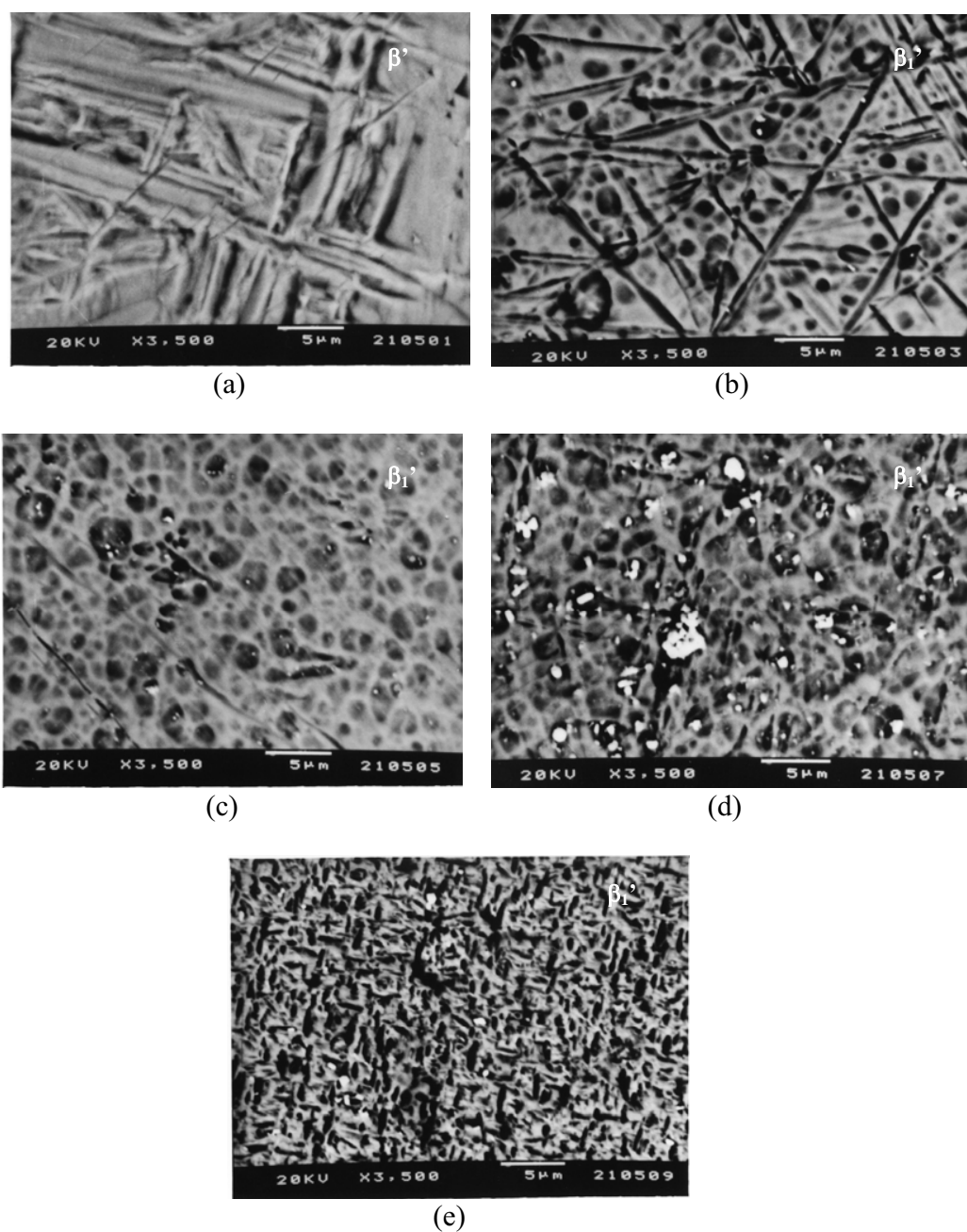


Figura 48. Micrografias eletrônicas de varredura obtidas a partir de amostras das ligas (a) Cu-10%Al, (b) Cu-10%Al-4%Ag, (c) Cu-10%Al-6%Ag, (d) Cu-10%Al-8%Ag e (e) Cu-10%Al-10%Ag submetidas a têmpera a partir 850 C.

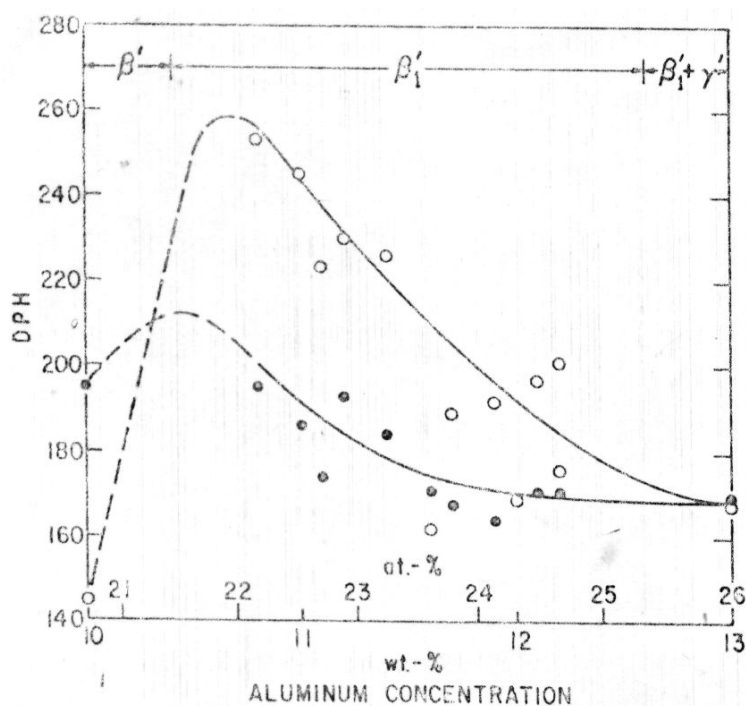


Figura 49. Variação da microdureza das martensitas de ligas do sistema Cu-Al depois de submetidas a têmpera em diferentes taxas de resfriamento[19]:
 o - submetida a têmpera em água a 100 °C,
 • - submetida a têmpera em salmoura a 25°C.

As figuras 50 a 55 mostram os gráficos de variação de microdureza da liga Cu-10%Al com adições de 0, 4, 6, 8 e 10 % de Ag (m/m), em função da temperatura de têmpera, obtidos utilizando-se amostras inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 °C. As ligas, previamente submetidas a têmpera a partir de 850 °C, foram deixadas em equilíbrio durante 1 hora em cada temperatura e em seguida resfriadas em banho de gelo caracterizando um processo isocrônico. Neste processo, o ponto inicial das curvas das figuras 50-55 corresponde à fase martensítica, o que foi confirmado pelas micrografias mostradas na figura 26 e pelos difratogramas de raios X da figura 27.

No gráfico da figura 50, que corresponde à liga Cu-10%Al, pode-se observar um aumento na microdureza até 300 °C, que deve estar relacionado com o ordenamento da fase α_2 junto com o ordenamento da fase martensítica. A diminuição da microdureza da liga de 300 a 400 °C deve estar associada ao aumento da fase desordenada α rica em cobre, devido à reação peritetóide $(\alpha + \alpha_2) \leftrightarrow (\alpha + \gamma_1)$. No intervalo de 400 a 600 °C a microdureza da liga

continuou a diminuir, provavelmente devido à precipitação da fase α ; de 600 a 900 °C a microdureza da liga aumentou e este aumento deve estar relacionado à formação da fase martensítica β' a partir da fase β [46]. No pequeno intervalo de 900 a 950 °C a microdureza da liga permanece constante. Essa seqüência de transformações foi confirmada pelas micrografias mostradas na figura 21.

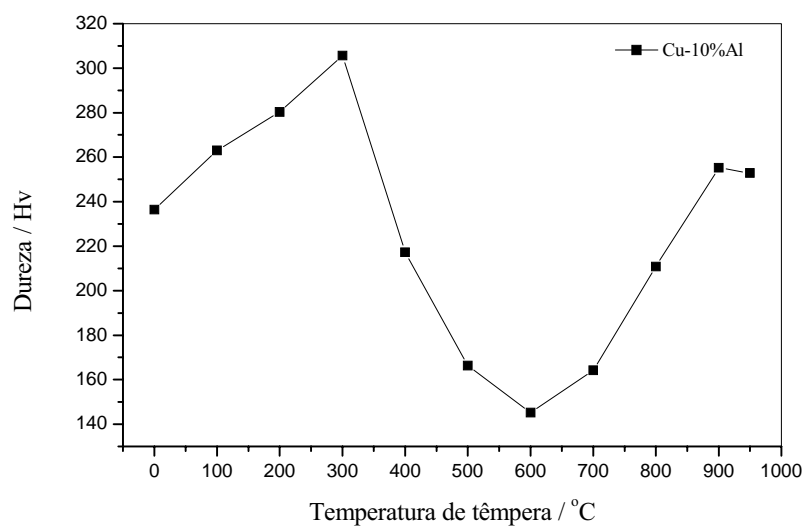


Figura 50. Curva de variação da microdureza em função da temperatura de têmpera.

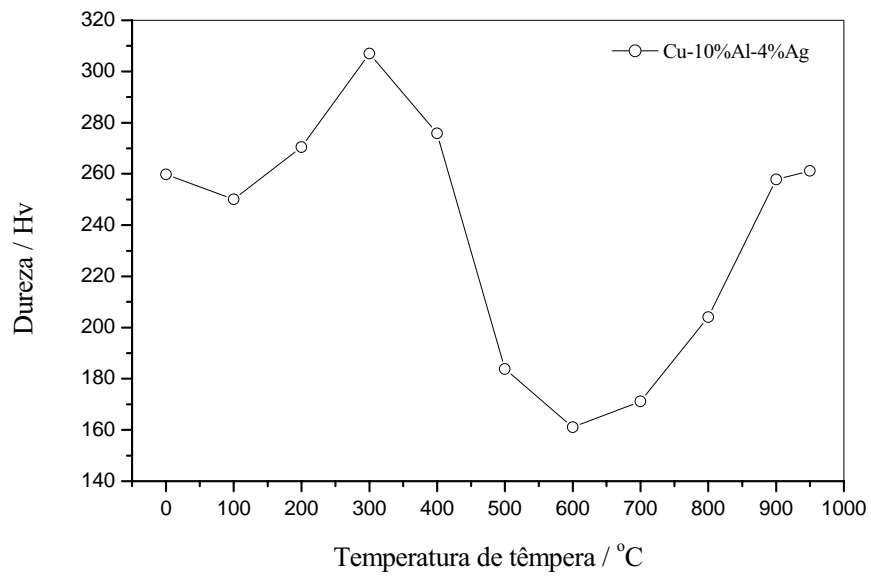


Figura 51. Curva de variação da microdureza em função da temperatura de têmpera.

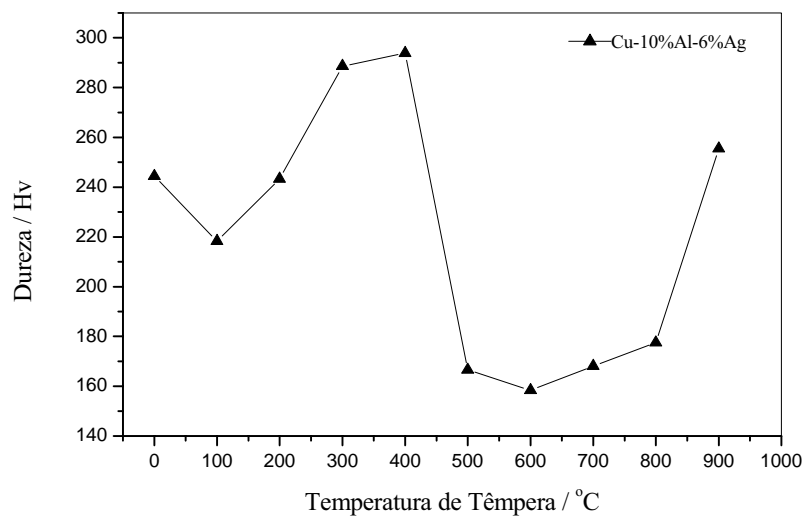


Figura 52. Curva de variação da microdureza em função da temperatura de têmpera.

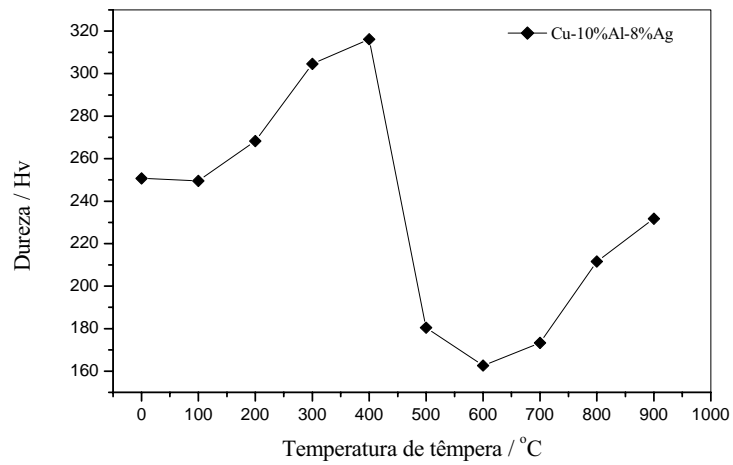


Figura 53. Curva de variação da microdureza em função da temperatura de têmpera.

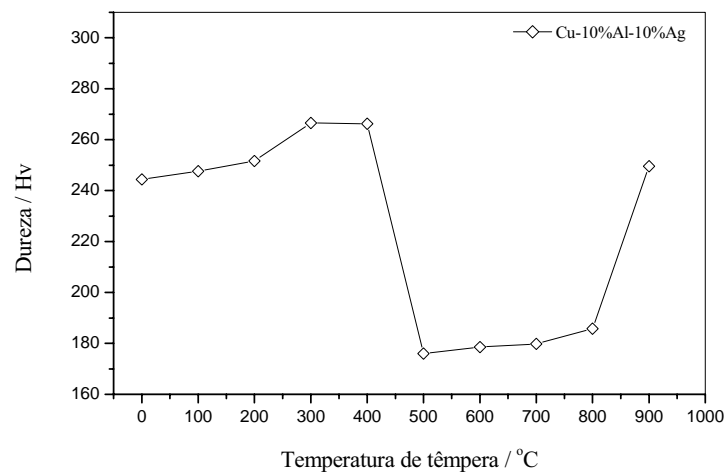


Figura 54. Curva de variação da microdureza em função da temperatura de têmpera.

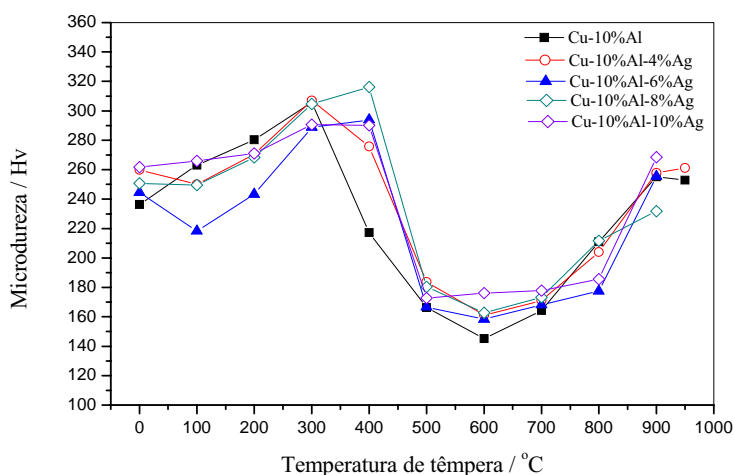


Figura 55. Curvas de variação da microdureza em função da temperatura de têmpera.

Para as ligas com adições de prata é possível observar, a partir dos difratogramas das figuras 56 a 59, as mesmas fases presentes na amostra sem prata, indicando que as adições de Ag não alteram a seqüência das transformações de fases das ligas, no intervalo de temperaturas considerado. A partir das figuras 51 a 54 pode-se observar algumas alterações no comportamento das amostras com adições de Ag em relação àquela sem prata (fig. 50). O ponto onde é atingido o máximo da microdureza nas ligas aumenta de 300 para 400 °C com o aumento do teor de Ag. Sabe-se que a liga Cu-10%Al está muito próxima ao limite de estabilidade da fase martensítica β_1' [19] e que a presença de prata aumenta a concentração de equilíbrio para teores mais elevados de Al [57]. Portanto, a presença de Ag pode estar deslocando o limite de estabilidade da fase β' para a região de estabilidade da fase β_1' . Isso faz com que não ocorra o ordenamento total da fase martensítica β' a 300 °C para as ligas com alto teor de Ag (>6%), indicando que esse pico de dureza deve estar associado, principalmente, à precipitação da Ag solubilizada na matriz, conforme mostram os difratogramas de raios X da figura 57. Isso confirma a discussão proposta na análise das curvas DTA das ligas submetidas a têmpera, figs. 20 e 22-25, no que diz respeito à formação da fase martensítica β_1' induzida pela presença da prata.

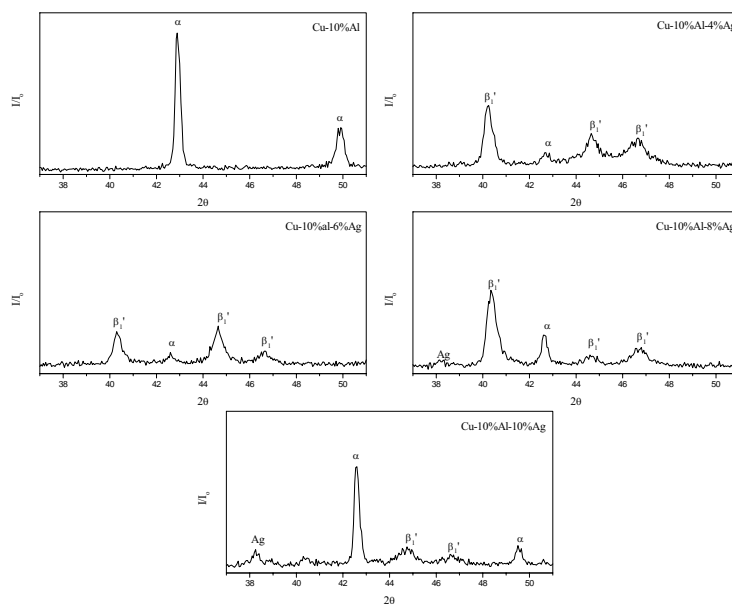


Figura 56. Difratomogramas de raios X obtidos para as ligas submetidas a têmpera a partir de 850  C e posteriormente a 300  C.

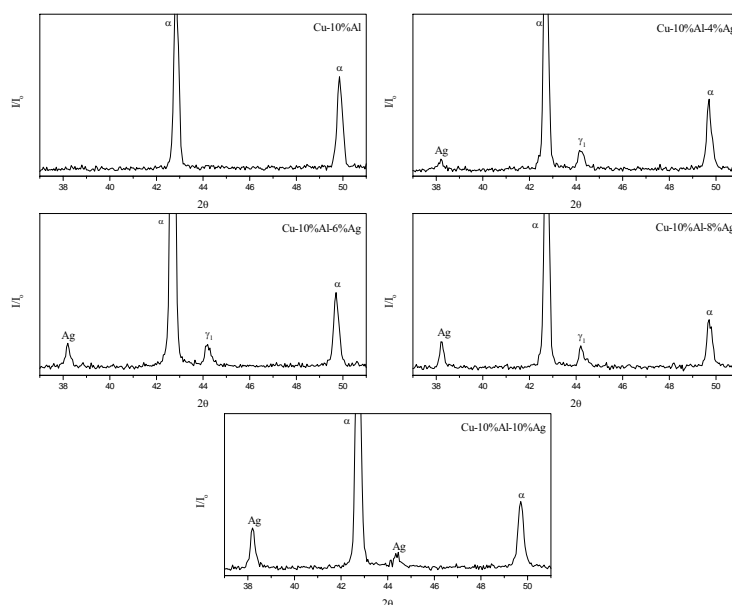


Figura 57. Difratomogramas de raios X obtidos para as ligas submetidas a têmpera a partir de 850  C e posteriormente a 500  C.

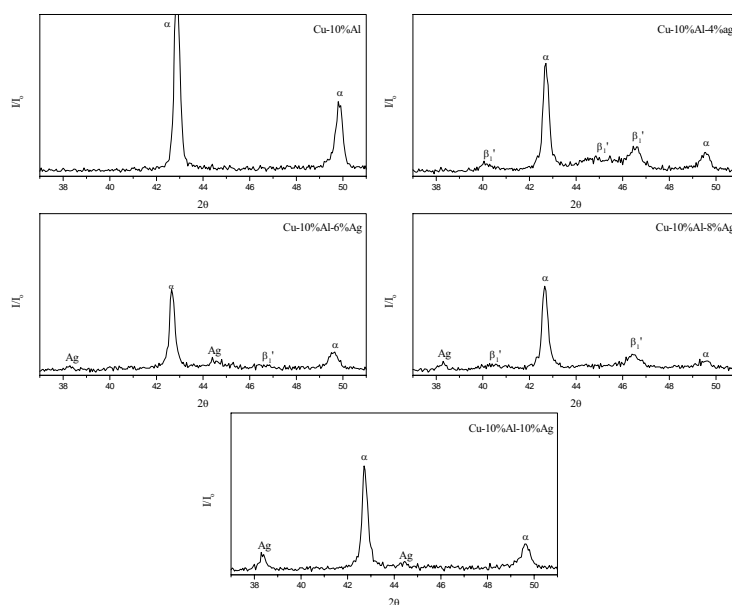


Figura 58. Difratomogramas de raios X obtidos para as ligas submetidas a têmpera a partir de 850  C e posteriormente a 700  C.

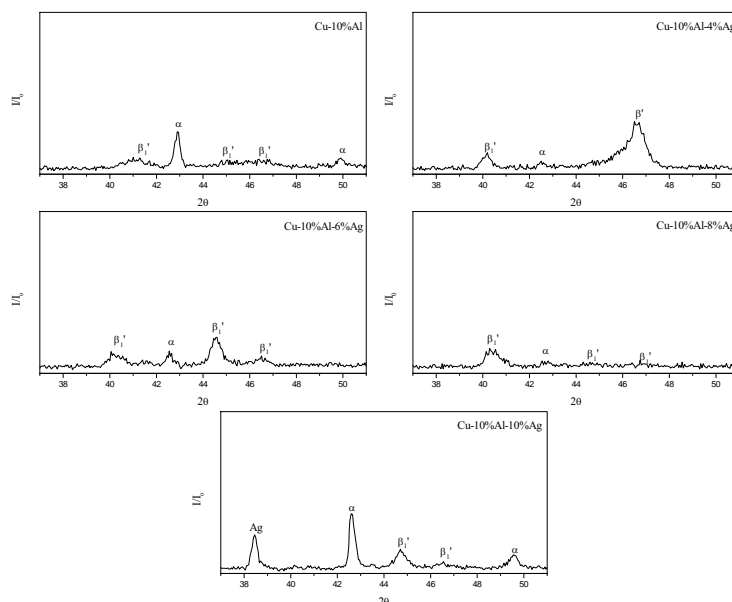


Figura 59. Difratomogramas de raios X obtidos para as ligas submetidas a têmpera a partir de 850  C e posteriormente a 900  C.

As micrografias das figuras 60 a 63 mostram as estruturas da liga Cu-10%Al-6%Ag nas temperaturas de têmpera de 300, 500, 700 e 900°C. Nessas micrografias pode-se verificar que não há precipitados da fase α a 300 °C e existem precipitados de Ag ocupando regiões da superfície com imperfeições mais acentuadas; com o aumento da temperatura para 500 °C ocorre uma precipitação bastante intensa da fase α desordenada e os precipitados de Ag aparecem em torno das lamelas desta fase; a partir de 700 °C pode-se observar o consumo da fase desordenada para formar a fase martensítica β_1' , a prata precipitada nos contornos da fase α fica novamente mais visível e finalmente a estrutura característica da fase martensítica β_1' nesta liga, com os precipitados de Ag ocupando as regiões que apresentam imperfeições mais acentuadas, aparece a 900 °C.

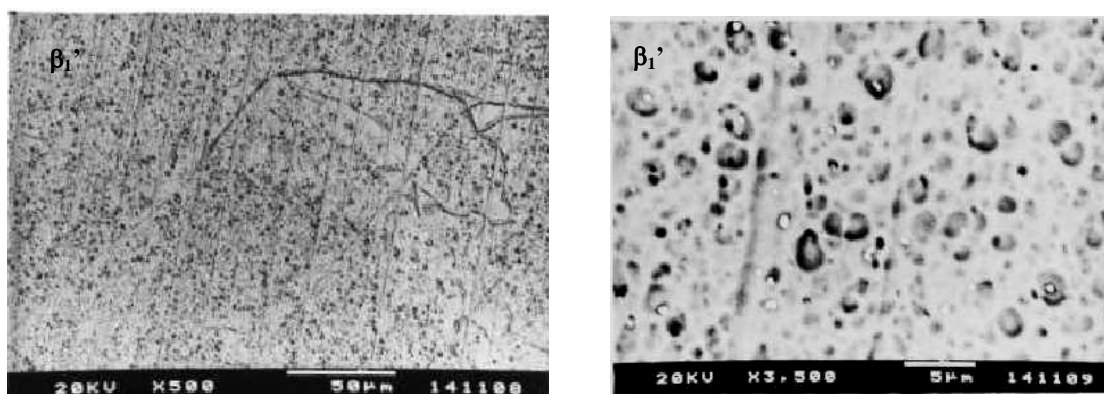


Figura 60. Micrografias (MEV) obtidas para a liga Cu-10%Al-6%Ag inicialmente submetida a têmpera e posteriormente submetida a têmpera a partir de 300°C.

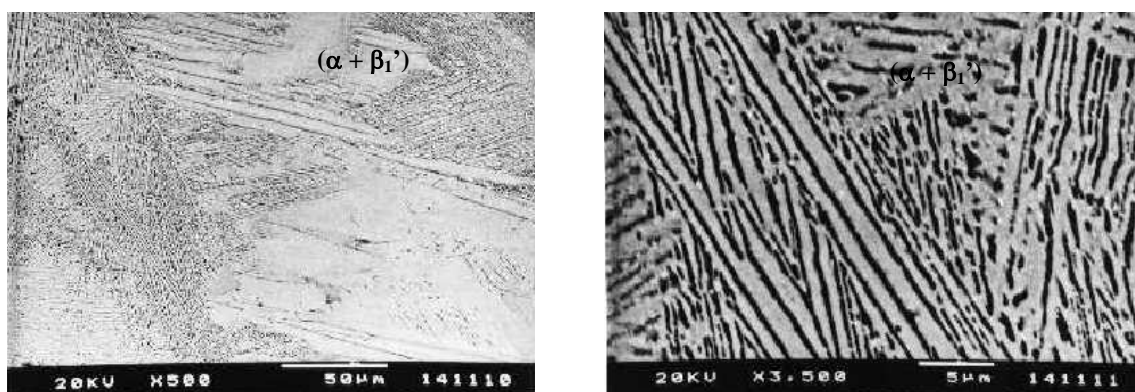


Figura 61. Micrografias (MEV) obtidas para a liga Cu-10%Al-6%Ag inicialmente submetida a têmpera e posteriormente submetida a têmpera a partir de 500°C.

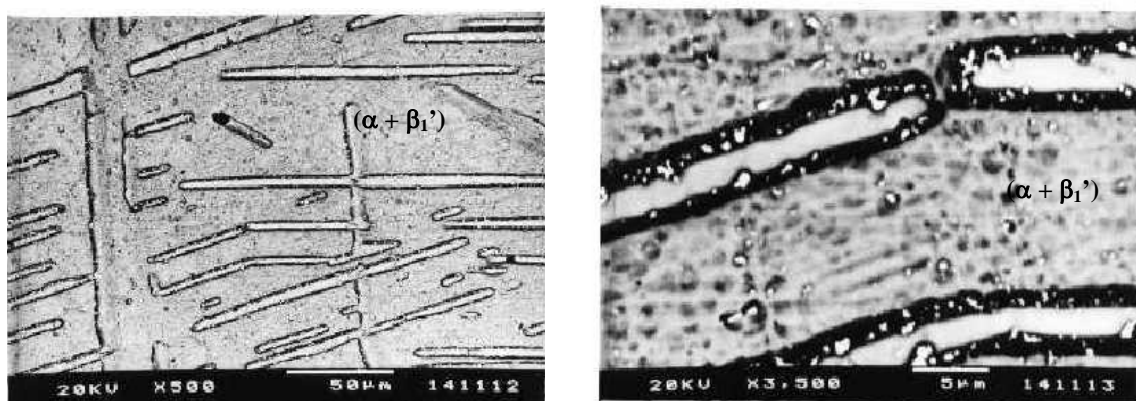


Figura 62. Micrografias (MEV) obtidas para a liga Cu-10%Al-6%Ag inicialmente submetida a têmpera e posteriormente submetida a têmpera a partir de 700°C.

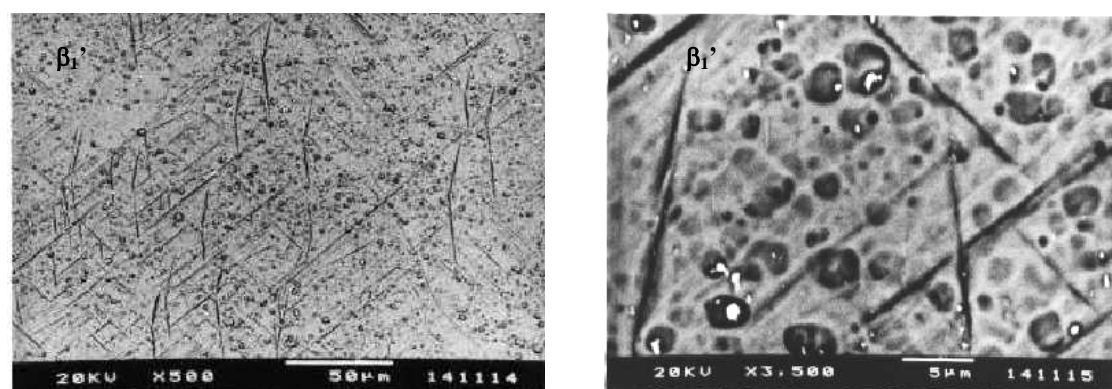


Figura 63. Micrografias (MEV) obtidas para a liga Cu-10%Al-6%Ag inicialmente submetida a têmpera e posteriormente submetida a têmpera a partir de 900°C.

A figura 64 mostra o gráfico da diferença entre o valor máximo e o inicial de dureza das ligas, obtidos a partir das figuras 50-54, para as amostras estudadas. Sabe-se que do ponto inicial das curvas até aproximadamente 400 °C, ocorrem as reações de ordenamento da fase α e da fase martensítica, e os valores de dureza nesses pontos estão associados aos produtos (valor máximo da dureza) e reagentes (valor inicial da dureza) das reações citadas acima. Sendo assim, a diferença entre esses pontos pode ser relacionada à força motriz para as reações simultâneas de ordenamento da fase α e da fase martensítica que ocorrem nessas ligas [60].

O gráfico da figura 64 mostra que os valores da variação da microdureza das ligas Cu-10%Al e Cu-10%Al-8%Ag são praticamente os mesmos, indicando que a Ag parece não alterar as reações de ordenamento nesta liga. Já nas ligas contendo 4, 6 e 10 % de Ag observa-se que a variação da microdureza dessas ligas diminui com o teor de prata. Isto ocorre porque a prata perturba as reações de ordenamento, diminuindo a força motriz para estas reações. Na liga com 10% de Ag a diminuição da diferença entre a dureza máxima e a inicial é marcante, sugerindo uma interferência acentuada da prata nas reações de ordenamento e uma diminuição muito grande da força motriz para as reações simultâneas de ordenamento. Esse efeito não foi observado nas ligas Cu-9%Al com adições de 4, 6, 8 e 10%Ag [61], indicando que isso deve estar relacionado à concentração de Al.

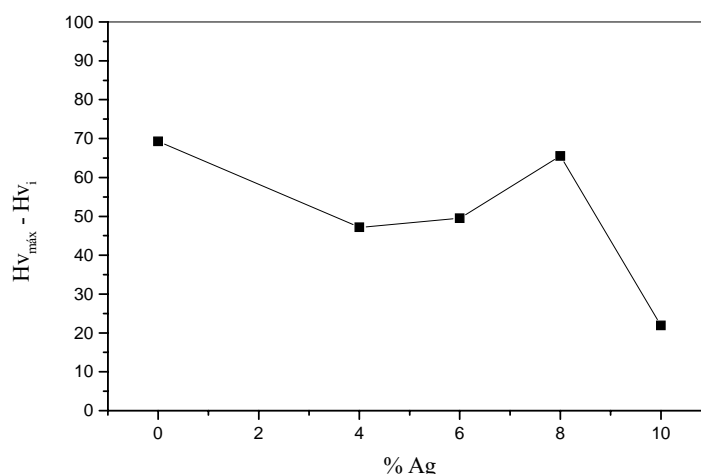


Figura 64. Gráfico da variação entre o valor máximo e o inicial da microdureza das ligas em função da concentração de Ag.

4.4. Influência de adições de prata no envelhecimento da liga Cu-10%Al.

Para a realização do estudo da cinética isotérmica de decomposição da fase martensítica nas ligas Cu-10%Al-x%Ag ($x = 0, 4, 6, 8$ e 10), foram selecionadas seis temperaturas de envelhecimento em torno do máximo obtido na curva isocrônica da liga Cu-10%Al. A partir desse estudo isocrônico, figuras 50-55, foi possível também determinar a temperatura onde ocorre o máximo das reações de ordenamento das fases martensítica e α , seguidas da reação de precipitação da prata, nas ligas com adições de Ag. Estas temperaturas estão indicadas em negrito na tabela 4, onde pode-se observar que a temperatura, na qual é atingido o máximo das reações, aumenta com as adições de prata, e o deslocamento dessa temperatura para valores mais elevados deve estar associado à reação de precipitação de Ag, conforme discutido anteriormente.

Tabela 4. Temperaturas selecionadas para realização do estudo isotérmico.

Ligas	Temperatura de envelhecimento (°C)					
Cu-10%Al	200	250	300	350	400	450
Cu-10%Al-4%Ag	200	250	300	350	400	450
Cu-10%Al-6%Ag	200	250	300	350	400	450
Cu-10%Al-8%Ag	200	250	300	350	400	450
Cu-10%Al-10%Ag	200	250	300	350	400	450

Sabe-se que a presença da fase α_2 é responsável por um aumento na dureza das ligas de Cu-Al [46], e que no intervalo de 300 a 400 °C ocorre a formação da fase γ_1 . Sendo assim, o máximo da reação de ordenamento da fase α pode ser associado ao início da reação de formação da fase ($\alpha + \gamma_1$). Todos os valores de temperatura usados para os envelhecimentos foram selecionados em torno do máximo da reação de ordenamento da fase α , na liga Cu-10%Al, para estudar o efeito de adições de prata na cinética da decomposição da fase martensítica.

As curvas de variação da microdureza em função do tempo, obtidas para as ligas Cu-10%Al-x%Ag ($x = 0, 4, 6, 8$ e 10), são mostradas nas figuras 65 a 69. Todas as ligas foram inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 °C e em seguida envelhecidas nas temperaturas citadas na tabela 4.

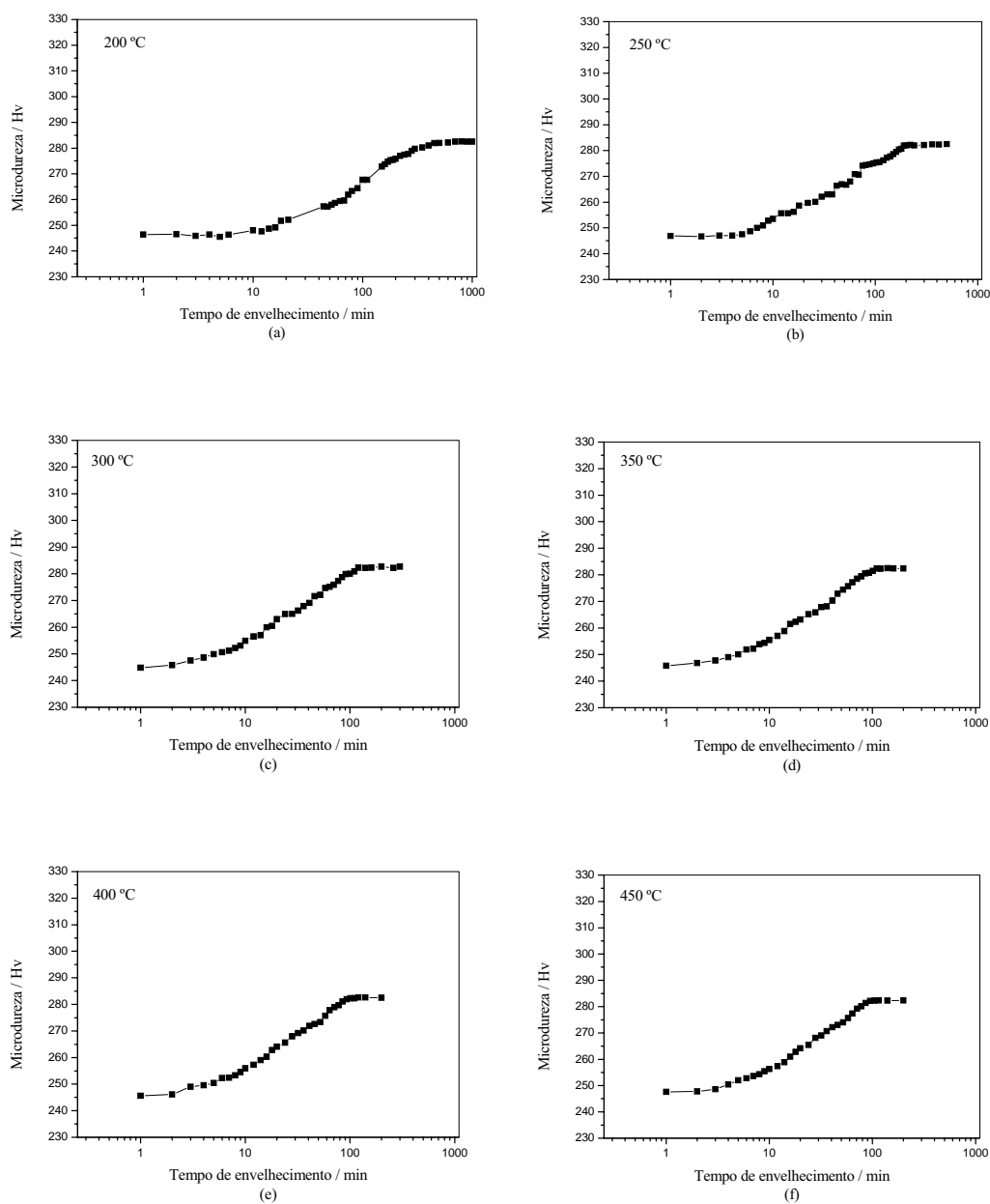


Figura 65. Curvas de variação da microdureza em função do tempo obtidas para a liga Cu-10%Al envelhecida no intervalo de temperaturas considerado.

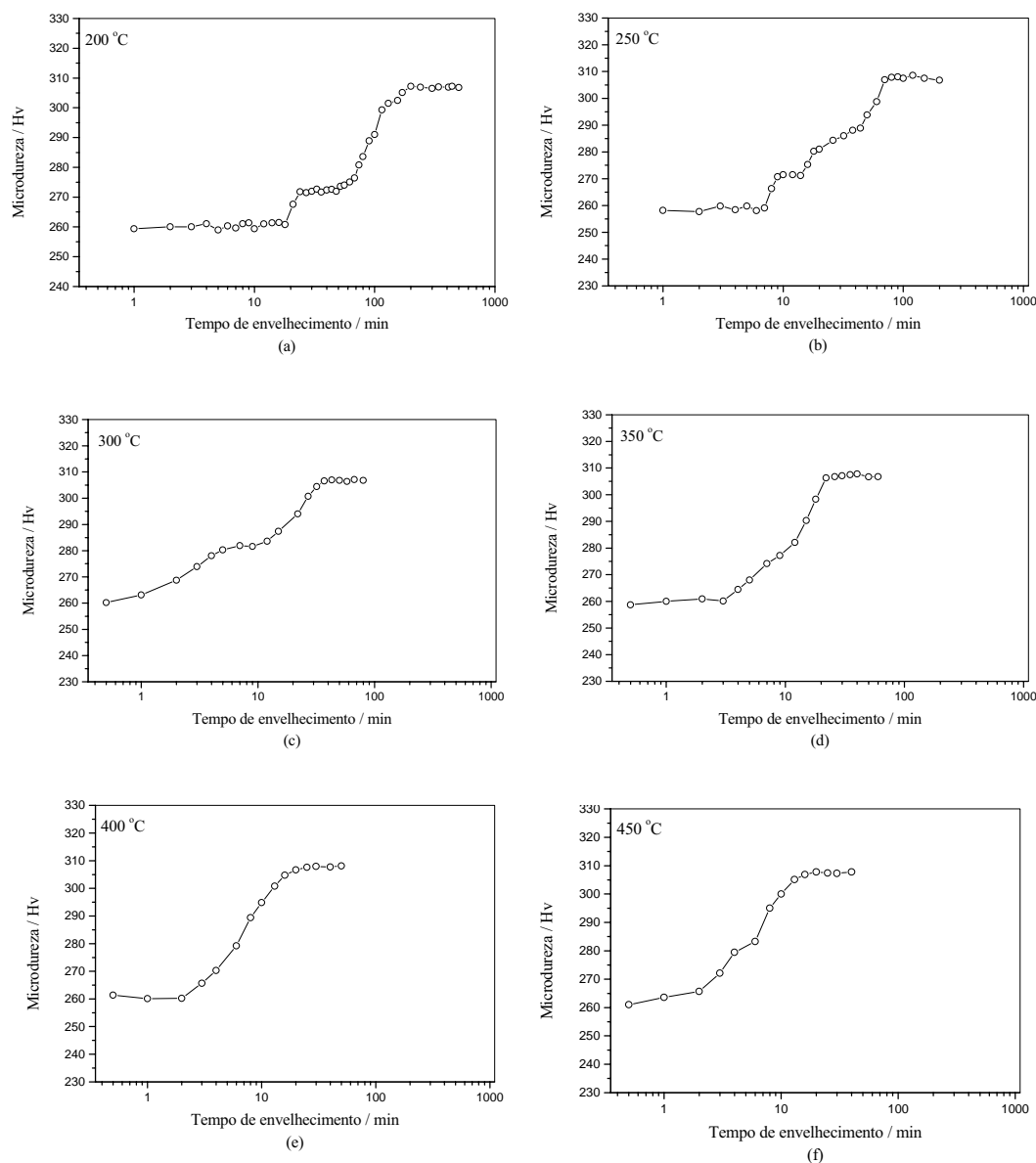


Figura 66. Curvas de variação da microdureza em função do tempo obtidas para a liga Cu-10%Al-4%Ag envelhecida no intervalo de temperaturas considerado.

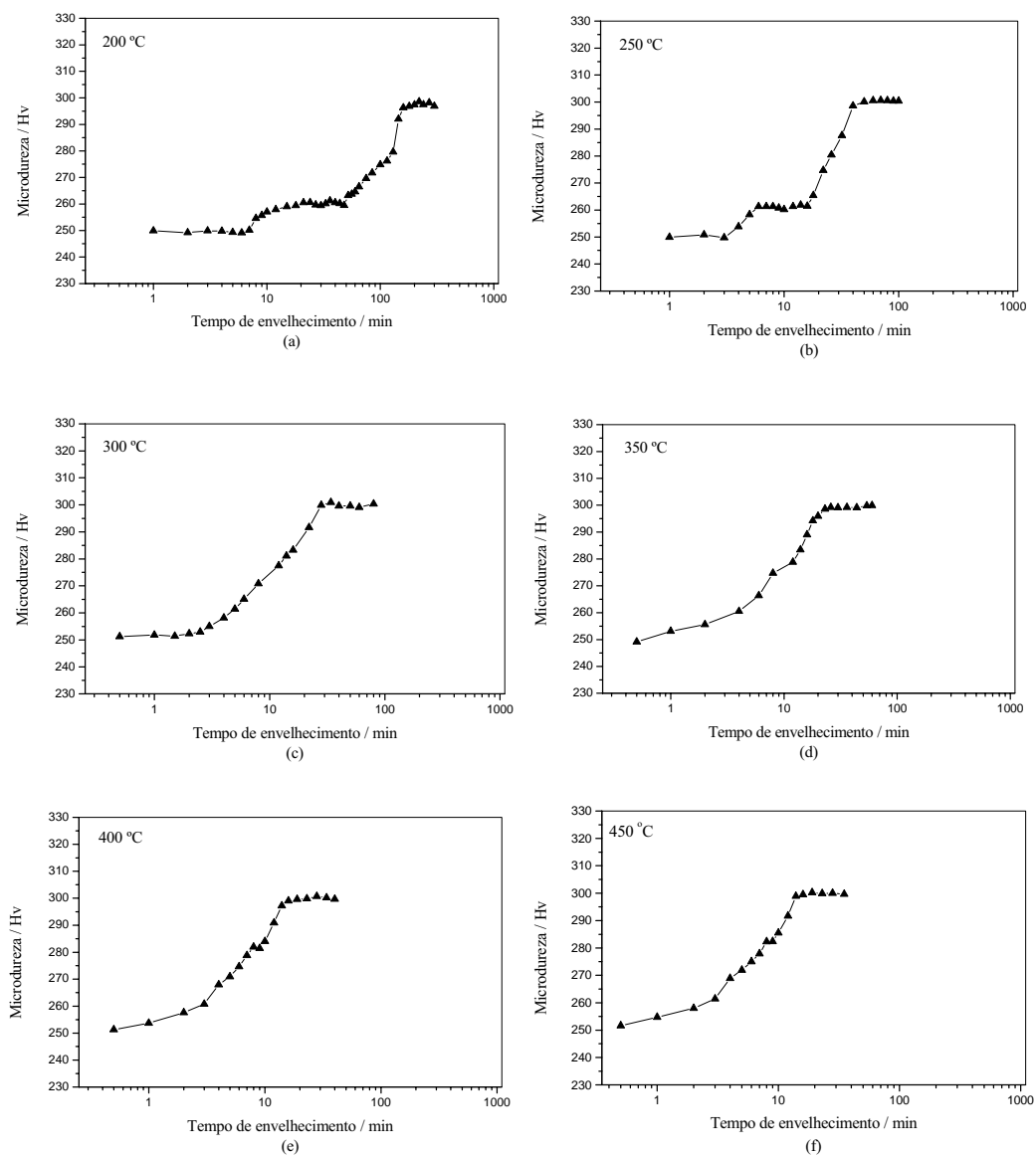


Figura 67. Curvas de variação da microdureza em função do tempo obtidas para a liga Cu-10%Al-6%Ag envelhecida no intervalo de temperaturas considerado.

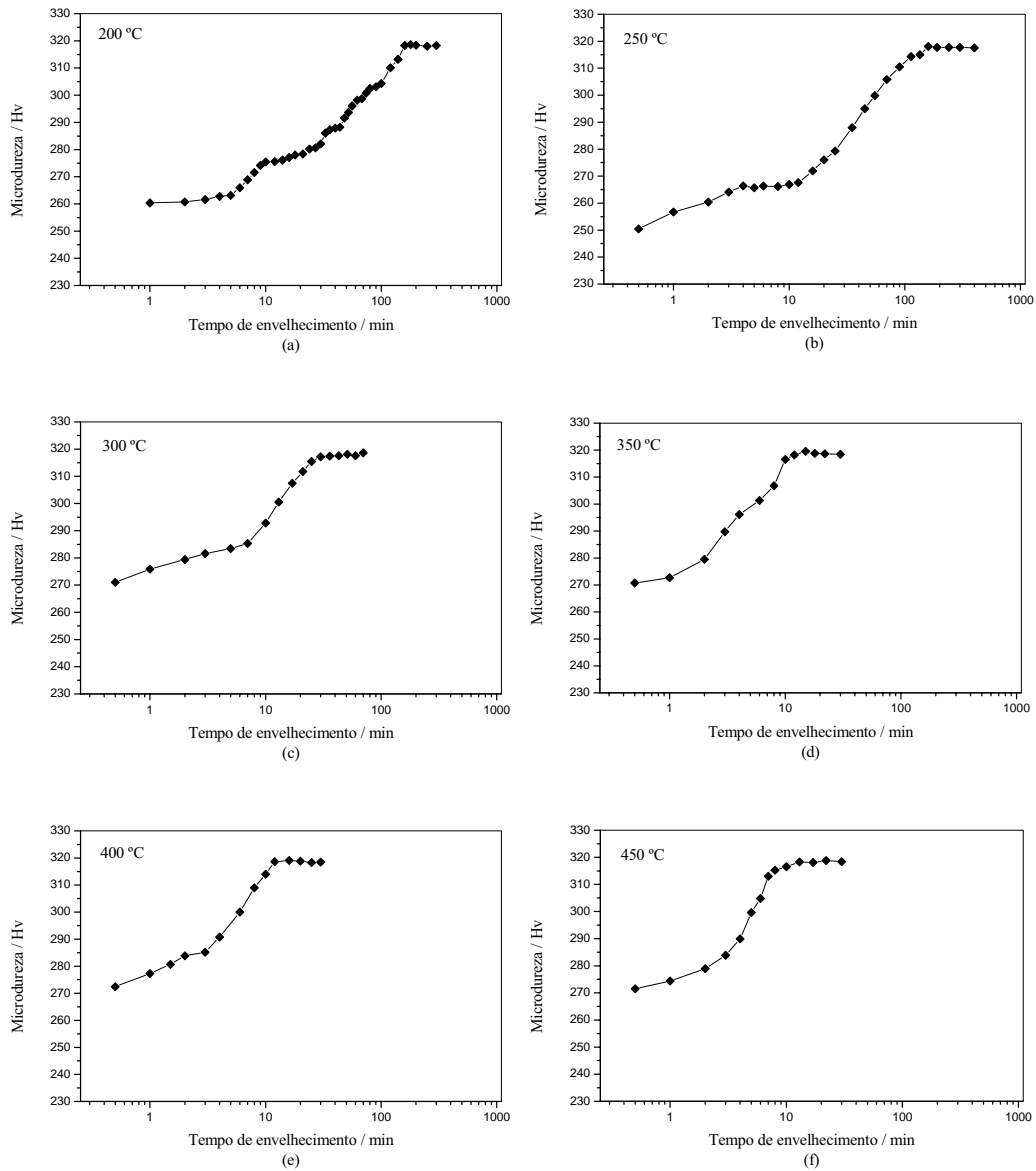


Figura 68. Curvas de variação da microdureza em função do tempo obtidas para a liga Cu-10%Al-8%Ag envelhecida no intervalo de temperaturas considerado.

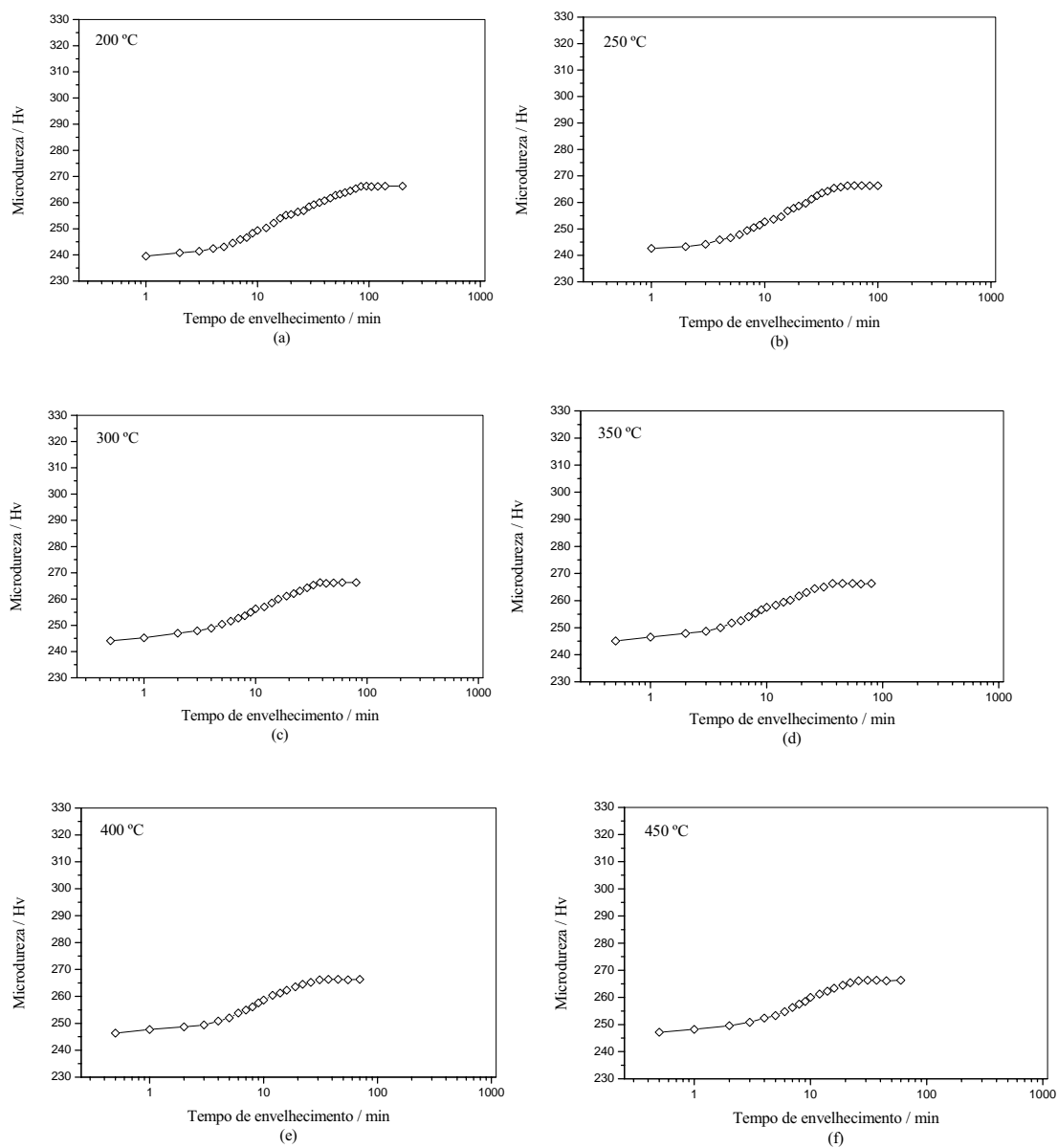
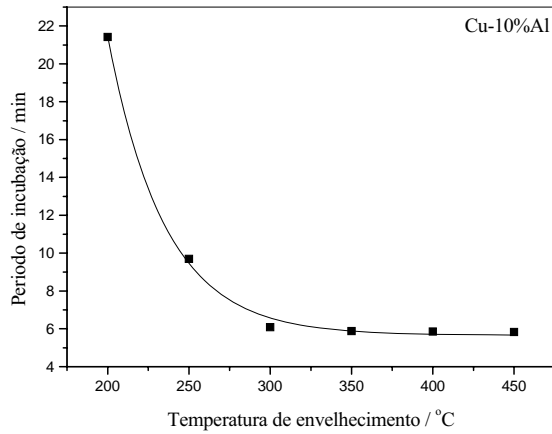


Figura 69. Curvas de variação da microdureza em função do tempo obtidas para a liga Cu-10%Al-10%Ag envelhecida no intervalo de temperaturas considerado.

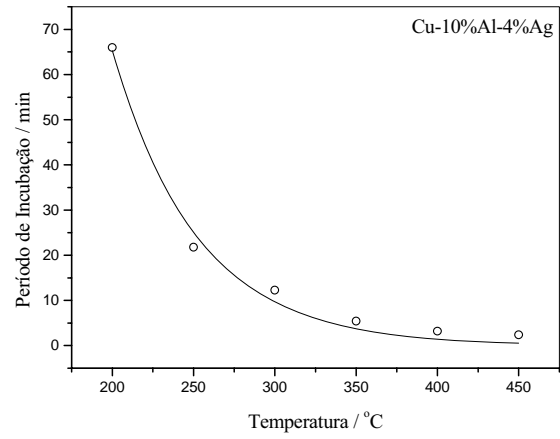
Nas curvas da figura 65, correspondentes à liga Cu-10%Al, pode-se observar que o aumento de dureza foi sempre precedido de um período de incubação que diminui com o aumento da temperatura de envelhecimento. A estabilização da dureza, nas curvas de envelhecimento, é atingida mais rapidamente com o aumento da temperatura. É possível também verificar que os valores de dureza inicial e de estabilização, para a liga Cu-10%Al, permanecem praticamente constantes com a variação da temperatura de envelhecimento, e esses valores estão de acordo com aqueles verificados no ponto inicial e no máximo da curva isocrônica da liga Cu-10%Al (figura 50), respectivamente.

Nas curvas das figuras 66 a 69, correspondentes às ligas com adições de Ag, pode-se observar a presença de um patamar intermediário de dureza nas ligas com adições de 4, 6 e 8%Ag, em temperaturas baixas. Isso parece indicar a existência de uma reação intermediária no intervalo de temperaturas de 200 a 300 °C. Para a liga com adição de 10%Ag foi observada apenas uma etapa de reação.

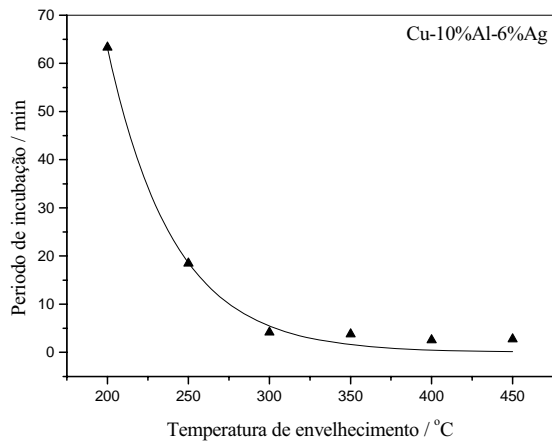
O período de incubação é considerado como sendo a região que precede o aumento de dureza das ligas; portanto, nas ligas com 4 a 8% de Ag pode-se observar dois períodos de incubação no intervalo de temperaturas de 200 a 300 °C e um de 350 a 450 °C. Ambos os períodos de incubação, observados nas ligas com adições de 4 a 8% de prata, diminuem com o aumento da temperatura de envelhecimento, e aquele associado à etapa intermediária desaparece totalmente a partir de 300 °C. Para a liga com 10%Ag, o período de incubação também diminui com o aumento da temperatura de envelhecimento. Os gráficos da figura 70 mostram as variações dos períodos de incubação com as temperaturas de envelhecimento para as ligas estudadas. Nestes gráficos, para as ligas com adições de 4 a 8% de prata, foram considerados os períodos completos que precedem o segundo aumento de dureza. Os resultados parecem também indicar uma mudança no mecanismo da reação em torno de 300 °C.



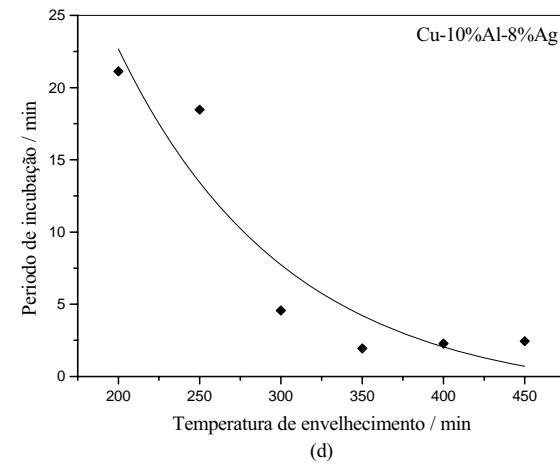
(a)



(b)



(c)



(d)

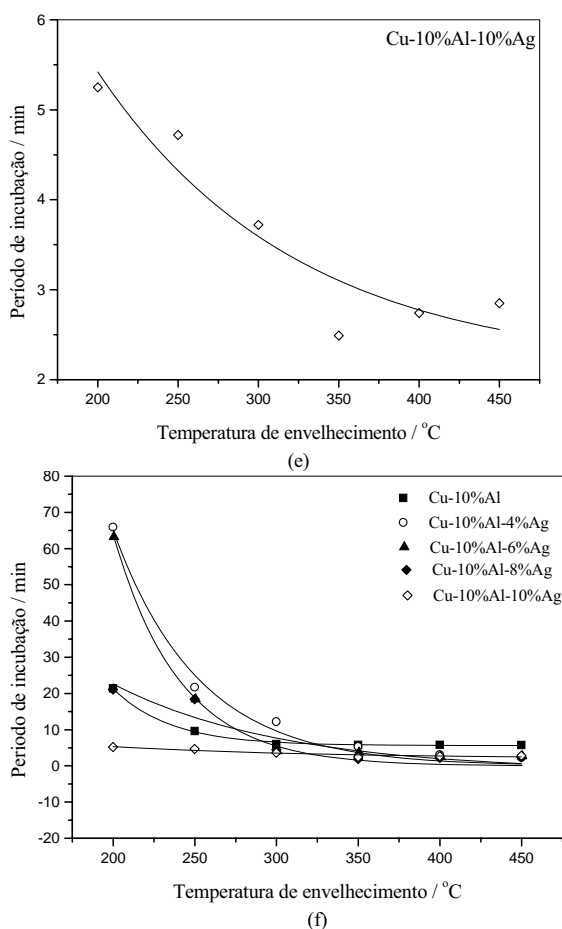
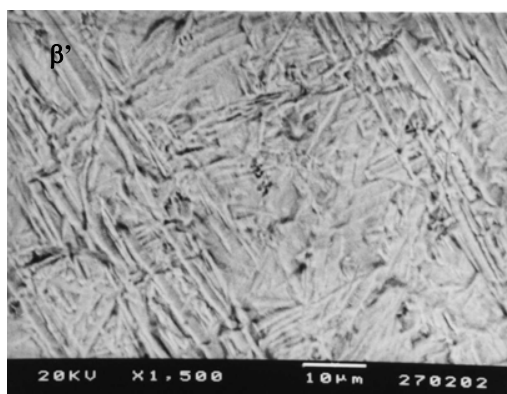


Figura 70. Curvas de variação do período de incubação com o tempo de envelhecimento para as ligas estudadas.

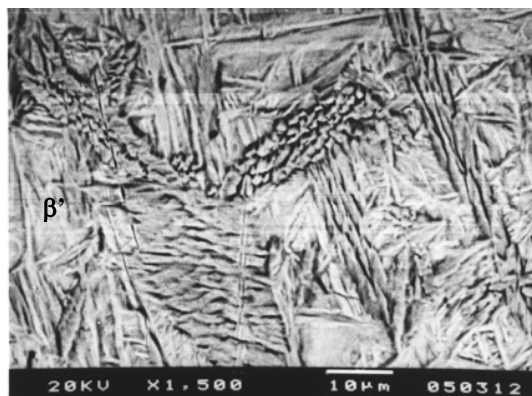
A estabilização da dureza, nas curvas de envelhecimento das amostras com adições de prata, é atingida mais rapidamente com o aumento da temperatura. É possível também verificar que os valores de dureza inicial e de estabilização final, para cada uma das ligas Cu-10%Al-x%Ag ($x = 4, 6, 8$ e 10), permanecem praticamente constantes com a variação da temperatura de envelhecimento, e esses valores estão de acordo com aqueles verificados nos pontos iniciais e nos máximos das curvas isocrônicas dessas ligas, respectivamente. Os valores iniciais da dureza, nas amostras com prata, estão bem próximos daquele encontrado para a liga sem Ag, mas os valores de estabilização final da dureza são mais elevados. Considerando que as amostras foram inicialmente submetidas a têmpera a partir de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, a discussão sobre os valores iniciais de dureza é semelhante àquela proposta para a figura

47. Em relação às alterações dos valores de estabilização final da dureza, isso deve estar associado à formação de precipitados ricos em prata e ao tamanho desses precipitados [62].

As figuras 71 a 75 mostram as micrografias eletrônicas de varredura (BEI) obtidas para as ligas Cu-10%Al-x%Ag ($x = 0, 4, 6, 8$ e 10) envelhecidas a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em diferentes tempos. Nas micrografias da figura 71 é possível observar a estrutura característica da fase martensítica β' em toda a extensão da reação. Nas figuras 72 a 75 pode-se ver que as estruturas apresentadas são diferentes daquela mostrada na liga sem adições de prata. Como já discutido, esta estrutura corresponde à fase martensítica β_1' , presente em ligas com concentração de Al mais elevada. Nas ligas com adições de Ag observa-se também a presença da fase β_1' em toda a extensão da reação, sempre com a presença de precipitados de prata (pontos brancos), conforme mostra a figura 76. Isso parece indicar que a reação de decomposição da fase martensítica não foi iniciada no intervalo de temperaturas considerado, uma vez que não foi detectada a fase perlítica ($\alpha + \gamma_1$), produto da reação de decomposição, em nenhum estágio da reação. A fase perlítica possui uma estrutura característica semelhante àquelas mostradas na figura 40.



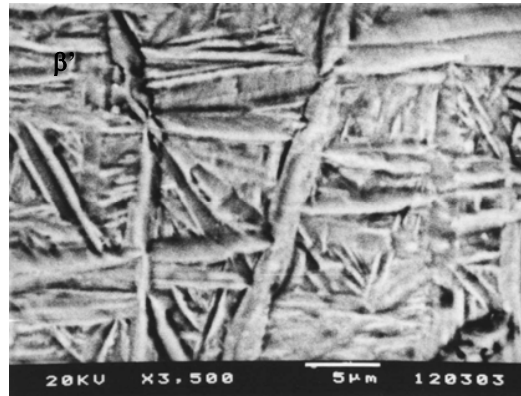
(a)



(b)

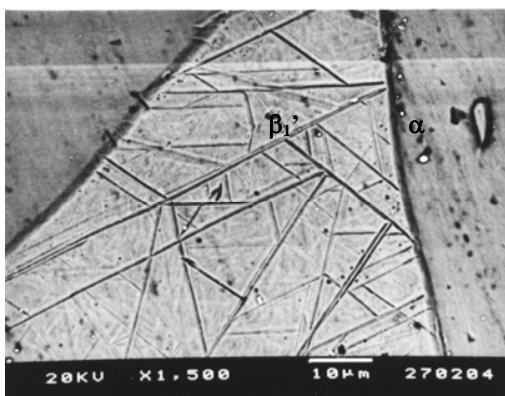


(c)

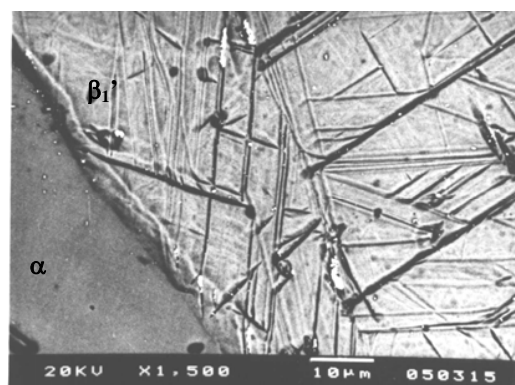


(d)

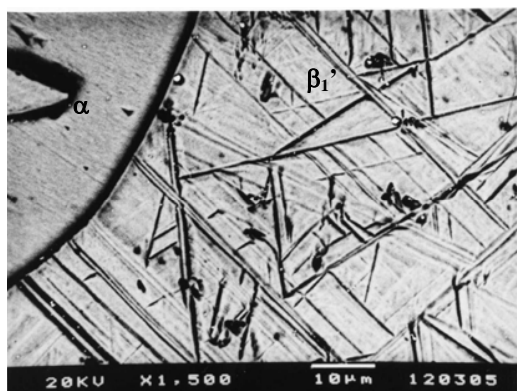
Figura 71. Micrografias eletrônicas de varredura (BEI) obtidas para a liga Cu-10%Al envelhecida a 200 °C por, (a) 1 min, (b) 110 min, (c) 450 min.



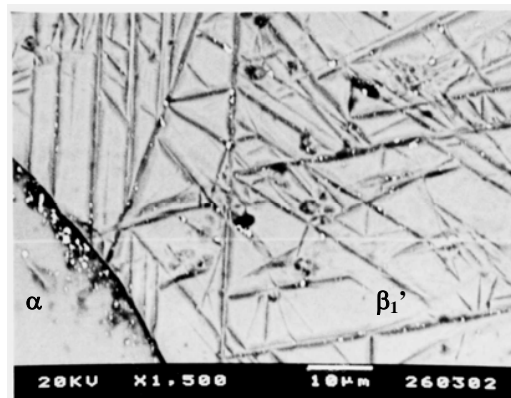
(a)



(b)

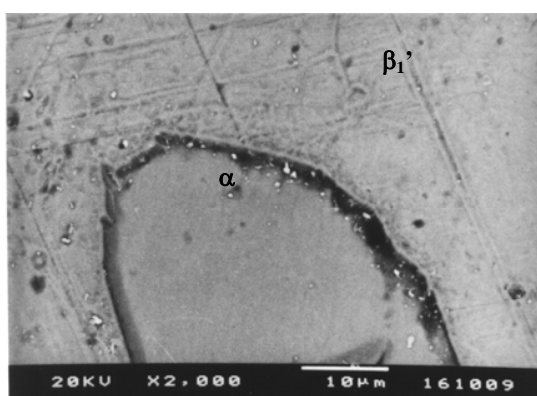


(c)

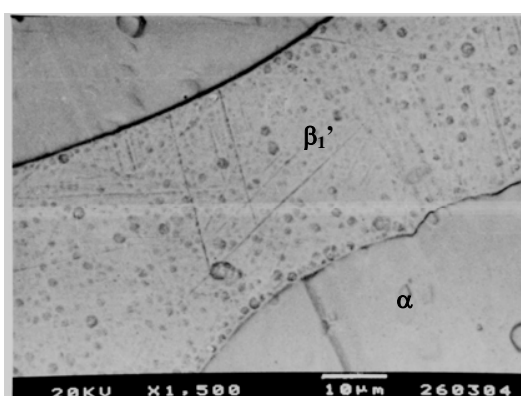


(d)

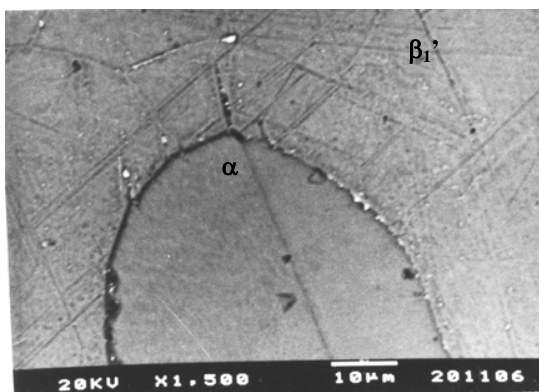
Figura 72. Micrografias eletrônicas de varredura (BEI) obtidas para a liga Cu-10%Al-4%Ag envelhecida a 200 °C por, (a) 1 min, (b) 30 min, (c) 100 min e (d) 410 min.



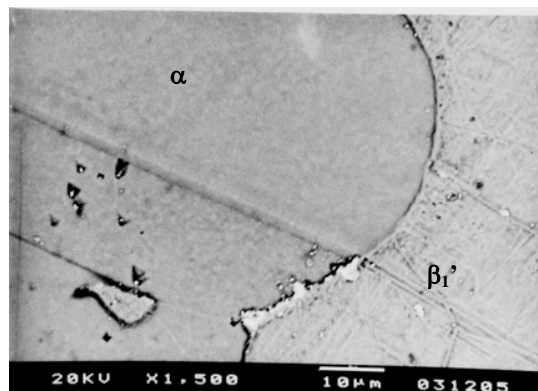
(a)



(b)

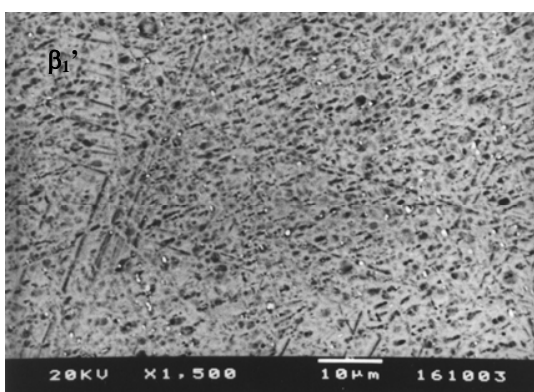


(c)

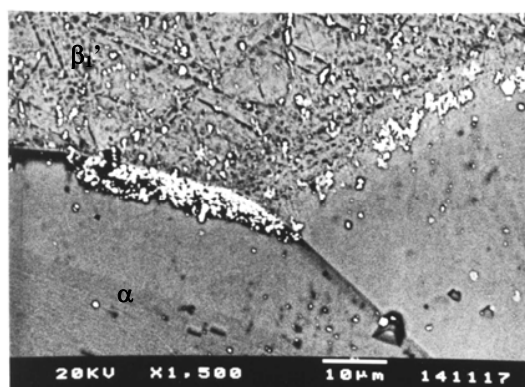


(d)

Figura 73. Micrografias eletrônicas de varredura (BEI) obtidas para a liga Cu-10%Al-6%Ag envelhecida a 200 °C por, (a) 1 min, (b) 9 min, (c) 36 min e (d) 220 min.



(a)



(b)

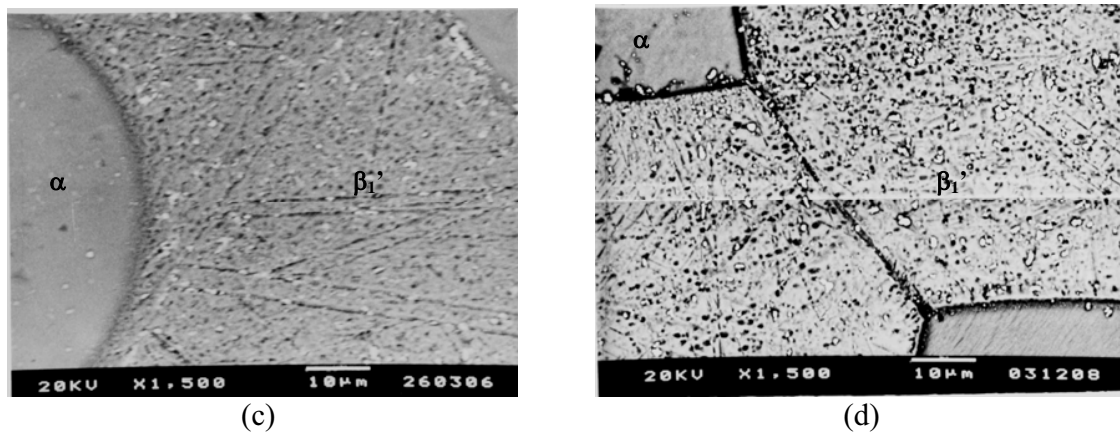
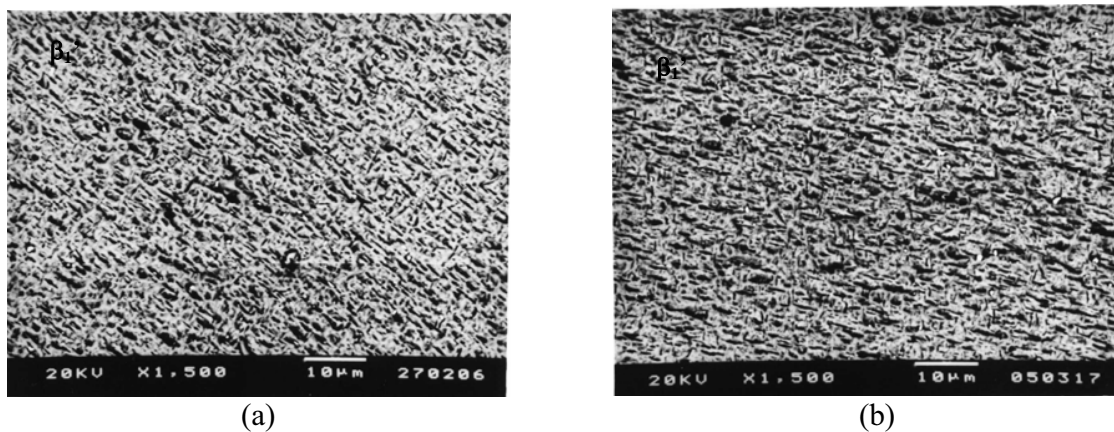
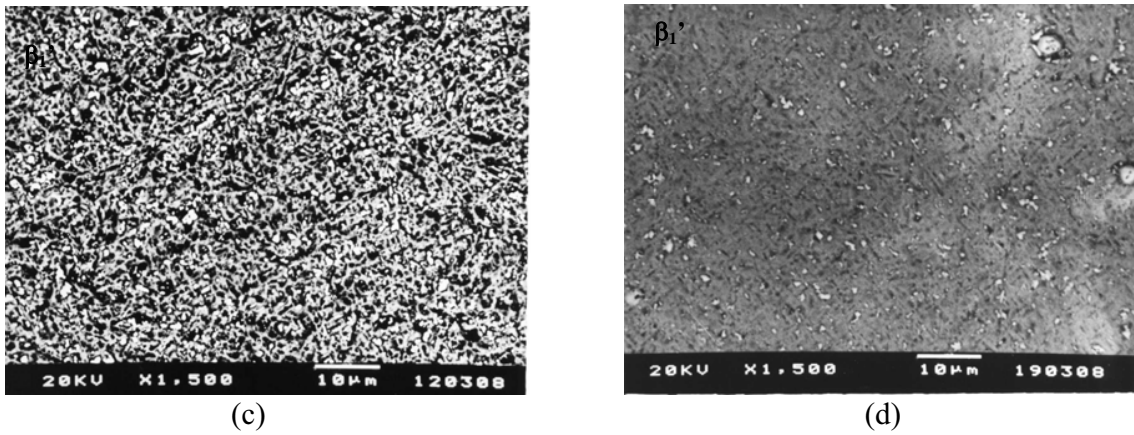
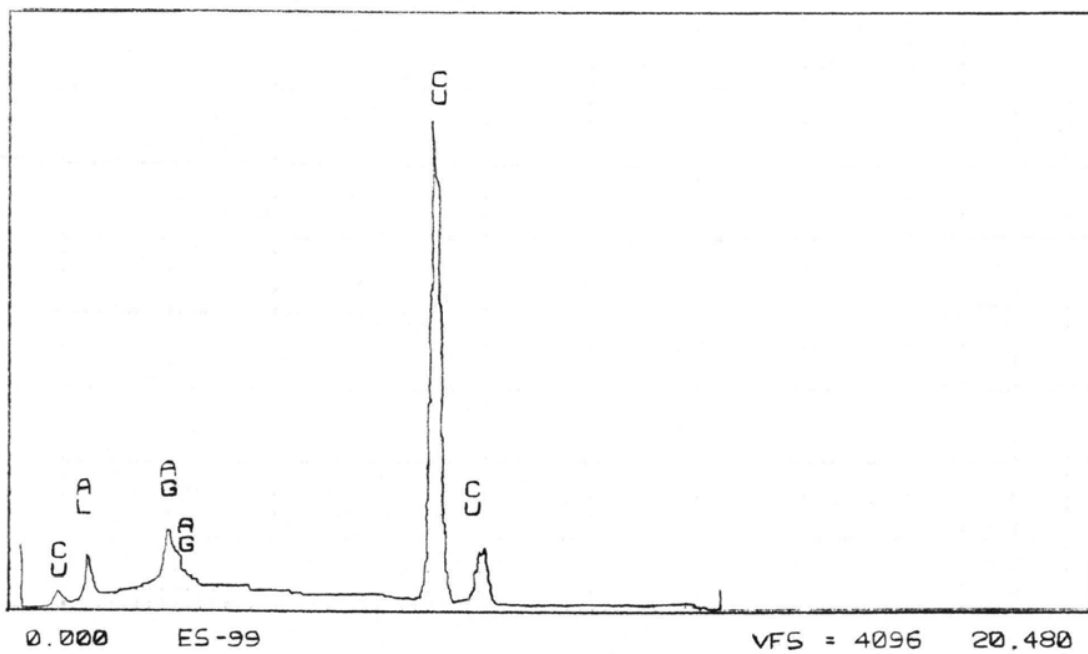


Figura 74. Micrografias eletrônicas de varredura (BEI) obtidas para a liga Cu-10%Al-8%Ag envelhecida a 200 °C por, (a) 1 min, (b) 12 min, (c) 52 min e (d) 250 min.





(c) (d)
 Figura 75. Micrografias eletrônicas de varredura (BEI) obtidas para a liga Cu-10%Al-10%Ag envelhecida a 200 °C por, (a) 1 min, (b) 8 min, (c) 36 min e (d) 200 min.



(a)

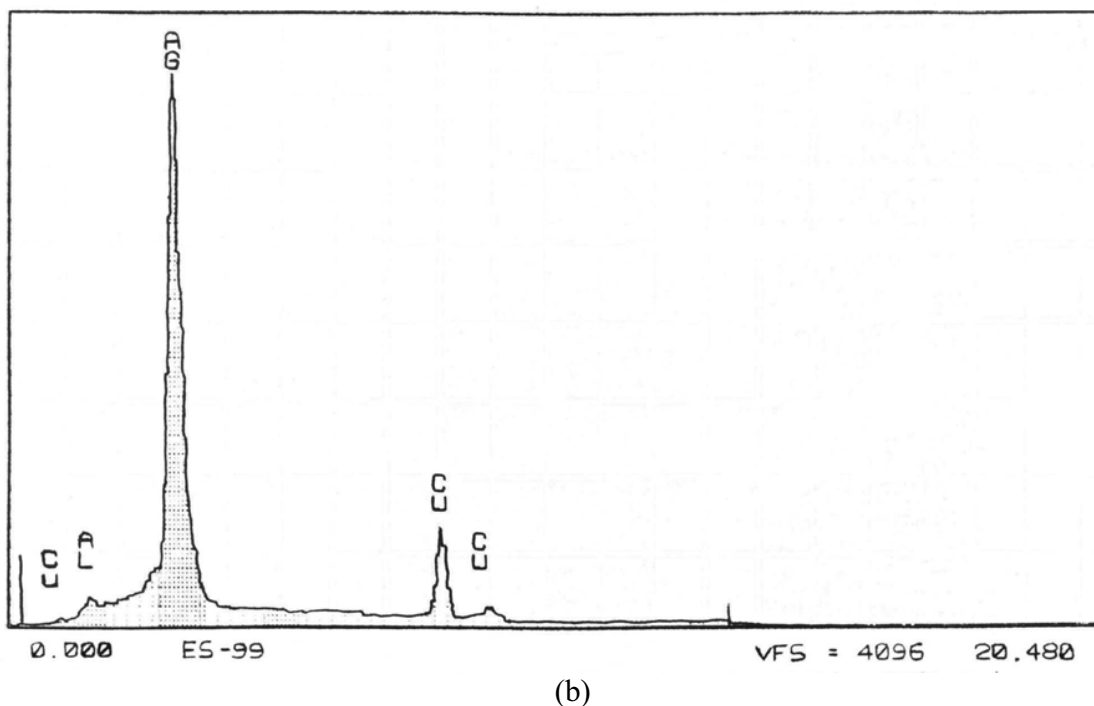


Figura 76. EDX pontual (a) centro do grão (região cinza) e (b) precipitado (região branca) da figura 74-b.

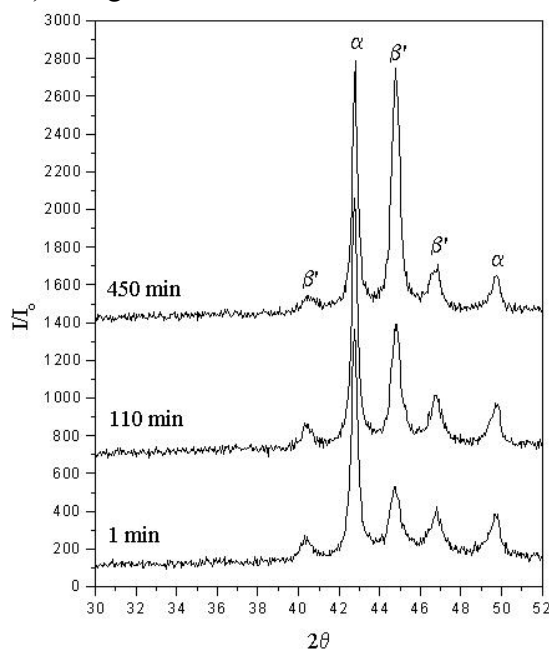


Figura 77. Difratogramas de raios X obtidos para a liga Cu-10%Al envelhecida a 200 °C em diferentes tempos de envelhecimento.

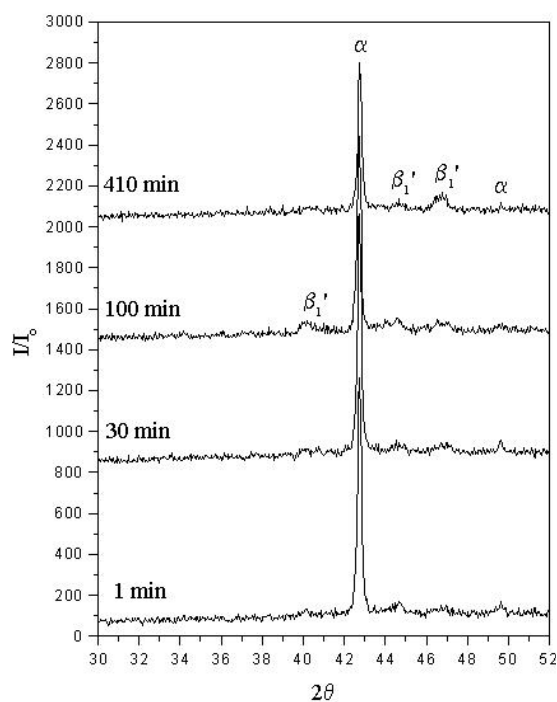


Figura 78. Difratomogramas de raios X obtidos para a liga Cu-10%Al-4%Ag envelhecida a 200 °C em diferentes tempos de envelhecimento.

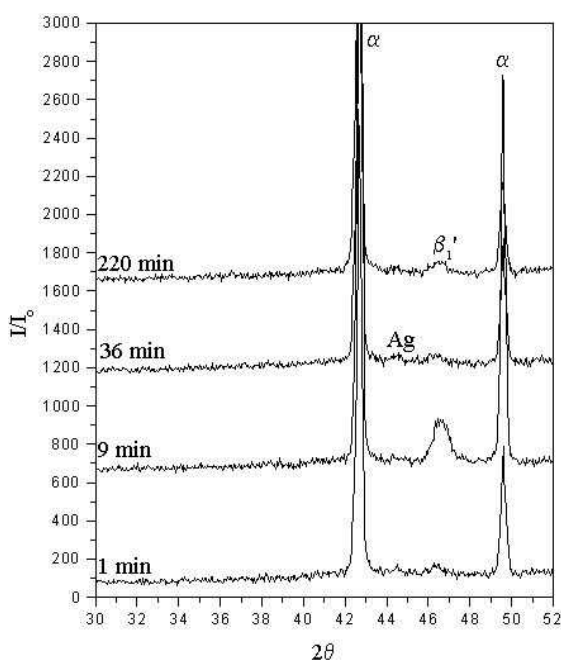


Figura 79. Difratomogramas de raios X obtidos para a liga Cu-10%Al-6%Ag envelhecida a 200 °C em diferentes tempos de envelhecimento.

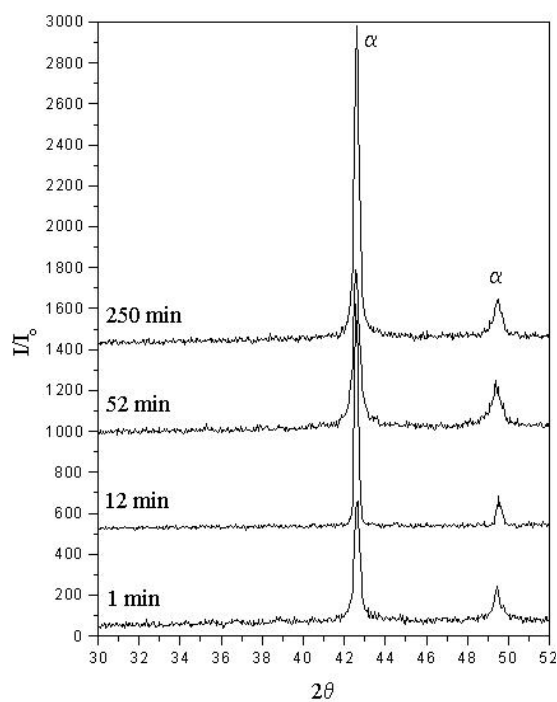


Figura 80. Difratogramas de raios X obtidos para a liga Cu-10%Al-8%Ag envelhecida a 200 °C em diferentes tempos de envelhecimento.

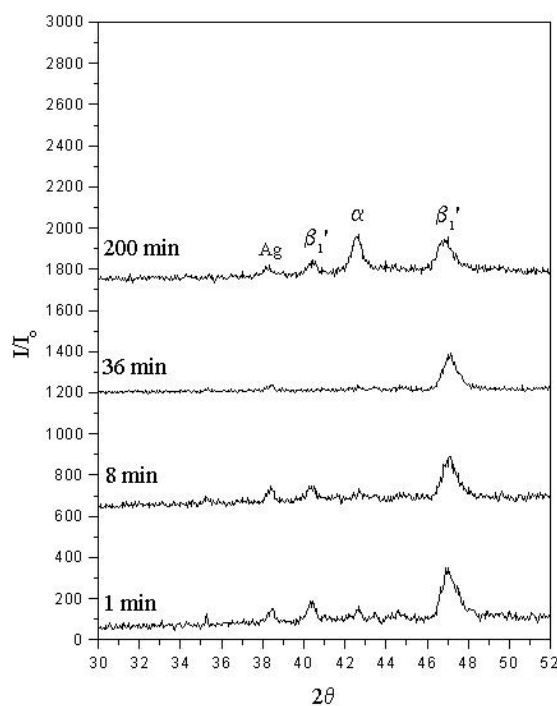
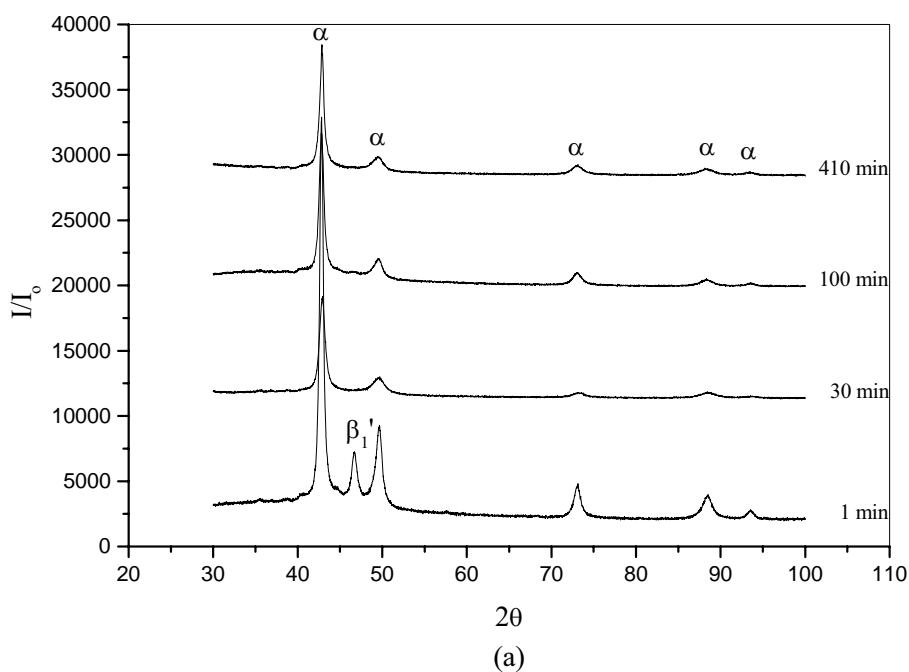
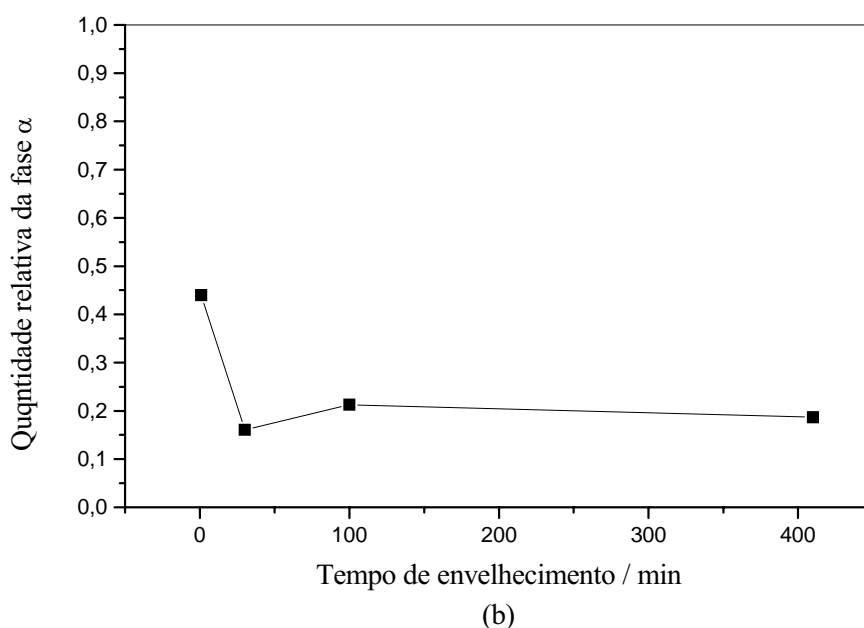


Figura 81. Difratogramas de raios X obtidos para a liga Cu-10%Al-10%Ag envelhecida a 200 °C em diferentes tempos de envelhecimento.

As figuras 77 a 81 mostram os difratogramas de raios X obtidos em diferentes tempos de envelhecimento a 200°C, para as ligas estudadas. Na figura 77 é possível notar a presença da fase martensítica β' no final da reação. Nas figuras 78, 79 e 81 observa-se também a presença da fase martensítica β_1' no final da reação. Na figura 80 é possível verificar um aumento muito grande da fração relativa da fase α , o que não permite a visualização da fase martensítica β_1' , nesses diagramas. Os difratogramas e as micrografias apresentados anteriormente confirmam a presença da fase martensítica no final da reação em todas as ligas, o que indica que a reação de decomposição da fase martensítica não foi iniciada no intervalo de temperatura e tempo considerados, como sugerido anteriormente.

Com base nos resultados apresentados nas micrografias das figuras 71 a 75, é possível concluir que não há decomposição da fase martensítica durante o envelhecimento das ligas Cu-10%Al com e sem adições de Ag. Mesmo assim, o sistema respondeu ao tratamento térmico com uma mudança na microdureza, indicando a presença de uma mudança estrutural ou de fase no sistema em estudo.





(b)
 Figura 82. (a) Difratomogramas de raios X obtidos para a liga Cu-10%Al-4%Ag envelhecida a 200 °C em diferentes tempos de envelhecimento e (b) Variação da quantidade relativa da fase α durante a reação na liga considerada.

A figura 82-a mostra os difratogramas de raios X obtidos utilizando-se um aparelho modelo Rigaku 20-2000, incidência rasante ($\theta = 1,5^\circ$) e passo de 0,03/3s, para aumentar a definição dos picos associados às fases α e martensítica, e então, tentar propor um mecanismo para o envelhecimento da martensita. Também foi realizada a análise quantitativa da variação relativa da fase α durante o envelhecimento de uma amostra da liga Cu-10%Al-4%Ag (fig. 82-b) para acompanhar as alterações da fase α durante o envelhecimento da fase martensítica.

Na figura 82-a é possível observar, inicialmente, a presença da fase martensítica β_1' e a partir de 30 min de envelhecimento os difratogramas não detectaram a presença dessa fase, embora as micrografias eletrônicas tenham mostrado a presença da fase martensítica. Isso parece indicar uma mudança na ordem de curto alcance da martensita na liga Cu-10%Al-4%Ag durante o envelhecimento. No gráfico da figura 82-b pode-se observar que a fração relativa da fase α diminui no primeiro patamar da dureza, e depois permanece constante.

Sabe-se da literatura [63] que o AlCu_3 pode ser considerado como um composto intermetálico do sistema Cu-Al e a fase β pode ser considerada como uma solução sólida de Cu no AlCu_3 . Sendo assim, o limite de solubilidade de cobre na fase β é dado pelo limite das fases $\beta/(\beta + \alpha)$, conforme mostra o diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al da figura 8 (pág. 26). Portanto, a presença da prata deve estar aumentando a quantidade de AlCu_3 . Na têmpera, a fase martensítica herda a estrutura da fase β de altas temperaturas e, portanto, essa martensita deve possuir um excesso do intermetálico AlCu_3 . Durante o envelhecimento, o intermetálico é enriquecido de α , aumentando a fração relativa da fase martensítica e diminuindo a fase α da liga. Isso indica que a etapa intermediária da reação deve estar relacionada ao consumo da fase α desordenada para formar uma fração relativa adicional de martensita. Já para liga Cu-10%Al-10%Ag, na qual não são observadas etapas intermediárias, o excesso do intermetálico AlCu_3 deve ser bastante elevado e a solubilização da fase α nesse composto deve tornar-se muito rápida, não permitindo que essa etapa da reação seja detectada pelo método utilizado. Essa é uma outra evidência de que a presença de átomos de Ag eleva a concentração de Al, na liga Cu-10%Al, além de estabilizar a fase martensítica.

Adorno et al. [46] estudaram as transformações de fase que ocorrem na liga Cu-9%Al e observaram a decomposição da fase martensítica formando a perlita ($\alpha + \gamma_1$) durante o envelhecimento da amostra. Para a liga Cu-10%Al essa decomposição, como sugerido acima, não ocorreu, indicando uma estabilização da martensita, no intervalo de temperatura e tempo estudados. A estabilização da martensita ou aumento da temperatura final da transformação reversa com o envelhecimento depende fortemente da concentração de defeitos pontuais e está intimamente relacionada à reconfiguração desses defeitos pontuais [64]. Segundo o modelo de conformação de simetria de ordem de curto alcance, o aumento na probabilidade de encontrar um átomo de um elemento estranho na sub-rede do cristal martensítico diminui a energia livre da fase martensítica e eleva a temperatura da transformação reversa [64]. Portanto, o aumento na concentração de alumínio de 9 para 10% é suficiente para promover uma elevação na estabilização da martensita. Além do efeito de ordem de curto-alcance citado anteriormente, deve também ser levado em consideração o efeito do ordenamento da fase martensítica. Como sugerido no estudo isocrônico, no intervalo de temperaturas de 850 °C (situação inicial) até 300 °C duas

reações de ordenamento podem ocorrer simultaneamente: o ordenamento da fase martensítica $\beta' \rightarrow \beta_1'$ e o ordenamento da fase $\alpha \rightarrow \alpha_2$. Quando duas reações de ordenamento ocorrem simultaneamente, aquela que possui o maior número de pares de átomos de elementos diferentes predomina e ocorre um efeito denominado frustração, impedindo a formação da fase com uma quantidade menor de pares de átomos de elementos diferentes. Essa elevação da quantidade de pares de átomos diferentes também contribui para a diminuição da energia livre da martensita e, conseqüentemente, para o aumento da temperatura de transformação reversa [65]. Isso parece indicar que a reação de ordenamento da fase martensítica $\beta' \rightarrow \beta_1'$ deve ser o processo dominante no intervalo de temperaturas considerado na liga Cu-10%Al, junto com o consumo da fase α .

Adições crescentes de Ag à liga Cu-10%Al parecem intensificar o efeito de estabilização da martensita, retardando ainda mais a transformação reversa e a conseqüente formação da fase ($\alpha + \gamma_1$). Isso deve ser devido às características da Ag e sua interação com o Cu e Al.

Durante a têmpera, nas ligas contendo prata, parte dos átomos de Ag são retidos na fase martensítica e outra parte na fase α . A prata retida na fase martensítica deve aumentar a concentração de defeitos de estrutura e os campos de tensão assimétricos. No envelhecimento, a difusão de Ag retida na fase α para os contornos de grão produzirá os precipitados ricos em Ag, e a redistribuição dos defeitos e o alinhamento dos campos de tensão a algumas configurações específicas no estado martensítico [64] resultará em um abaixamento da energia livre da martensita, aumentando assim a estabilidade dessa fase.

A fase α das ligas Cu-Al-Ag é uma solução sólida de Al e Ag no cobre, e a fase β , de altas temperaturas, tem sua estrutura baseada no sistema Cu-Al [24]. Em temperaturas elevadas, estas fases são ambas desordenadas e, no resfriamento, a fase β tende a se ordenar mais que a fase α , devido ao número maior de pares Cu-Al e à presença da prata. A falha de miscibilidade do sistema Cu-Ag é resultado da disparidade excessiva entre os átomos de Cu e Ag (fator de tamanho grande), enquanto o sistema Ag-Al é um exemplo de um fator de tamanho pequeno [24]. Dessa forma, a solubilidade da Ag é maior na fase β que na fase α e a interação Ag-Al será responsável pelo aumento no número de pares Cu-Al. Essa interação Ag-Al perturba o equilíbrio dos átomos Al da fase α e eleva a fração relativa de

Al disponível para combinar com o Cu. Esse efeito deve ser o responsável pelo deslocamento de equilíbrio, pois os átomos de Al solubilizados na fase α são dragados para os contornos pelos átomos de Ag e o equilíbrio eletrostático da fase α é mantido às custas dos átomos de Ag solubilizados nessa fase. Esse excesso de Al nos contornos produzirá a fase martensítica β_1' , encontrada apenas em ligas com concentração de Al acima de 10,8%Al [19]. Na têmpera, a fase martensítica β_1' herda a ordem da fase β e os átomos de Ag são distribuídos como defeitos de estrutura. No envelhecimento, a prata solubilizada na fase α precipita para formar a fase rica em Ag e o ordenamento da fase martensítica conduzirá o sistema a uma diferença grande de energia entre esta fase e a fase matriz, e a temperatura de retransformação é elevada [65].

A ausência da reação de decomposição da fase β_1' , no intervalo de tempo e temperatura considerados no envelhecimento das ligas com adições de Ag, indica que a estabilização da martensita pode também estar relacionada a mudanças no ordenamento de curto alcance devido à difusão dentro da mesma sub-rede [64], como já citado anteriormente. O aumento na fração relativa de Al, devido à interação Ag-Al, deve estar aumentando a probabilidade de encontrar átomos de Al em torno de um átomo de Cu. Durante a têmpera, esta distribuição atômica é herdada da fase matriz para a martensita e, no envelhecimento, esta distribuição metaestável mudará para uma mais estável. Dessa forma, a configuração de ordem de curto alcance da fase parente, resultante de martensita envelhecida, será diferente daquela encontrada na fase matriz original, e esse efeito deve também contribuir para o aumento da força motriz para a transformação reversa e a conseqüente estabilização da martensita.

Segundo a discussão apresentada, duas reações bem definidas estão presentes no processo em estudo. A primeira delas é o consumo da fase α tendo como produto a martensita, $(\beta_1' + \alpha) \rightarrow \beta_1'$. A segunda é a reação de ordenamento da fase martensítica, que é representada por $\beta' \rightarrow \beta_1'$ para a liga sem prata, e $\beta_1' \rightarrow \beta_1''$ para as ligas com adições de prata.

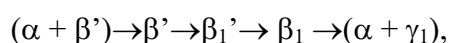
Como proposto na discussão das figuras 66 a 68, para as amostras com adições de prata há uma etapa intermediária em relação ao ordenamento, que consiste no consumo da fase α . A partir da figura 70 foi mostrado que a adição de 4%Ag provoca um retardo bastante intenso no processo, bem como a adição de 6%Ag, embora numa intensidade

menor que a anterior, também provoca. Já para a liga com 8%Ag, como observado no gráfico da figura 19, há um comportamento muito semelhante à amostra sem prata, e para a liga com 10%Ag o processo parece ser bastante acelerado. Também na figura 70 foi observada uma mudança mecânica em torno de 300 °C, que nas curvas isotérmicas das figuras 66 a 68 ficou caracterizada como a ausência da etapa intermediária a partir dessa temperatura e o predomínio de uma única etapa em todas as ligas no intervalo de temperaturas de 300 a 450 °C.

Portanto, para as ligas Cu-10%Al com e sem adições de prata a seqüência de reações que compõe o processo em estudo deve estar baseada no consumo da fase α seguida do ordenamento da martensita, com mudanças na velocidade da reação de consumo da fase α dependendo da concentração de prata e uma mudança considerável na velocidade de reação apenas para a liga com 10%Ag.

4.5. Influência de adições de prata na cinética isotérmica de envelhecimento da liga Cu-10%Al

As reações esperadas durante o envelhecimento da fase martensítica β' em ligas de Cu-Al são [20,61],



mas esta seqüência não foi completada na liga Cu-10%Al com e sem adições de prata, nos intervalo de temperatura e tempo considerados neste trabalho. Os dados obtidos a partir da caracterização das ligas indicaram que as reações que compõem o processo devem estar baseadas no consumo da fase α seguida do ordenamento da martensita, $(\alpha + \beta') \rightarrow \beta' \rightarrow \beta_1'$.

Portanto, a formação de fase matriz (β_1) e a conseqüente decomposição eutetóide não ocorreram na liga Cu-10%Al com e sem adições de prata.

Dentro do conjunto de reações inicialmente esperado, a única reação caracterizada por um processo de nucleação e crescimento era a formação da fase complexa ($\alpha + \gamma_1$). Como não houve a formação de ($\alpha + \gamma_1$) e o produto final foi uma fase martensítica ordenada, o processo responsável pelo aumento da microdureza observado nas curvas das figuras 65 a 69, não deve estar relacionado a um processo controlado por nucleação e crescimento. Sendo assim, a equação de Jonhson-Mehl-Avrami inicialmente proposta para o estudo cinético deste trabalho não é adequada para a análise cinética, já que esta é somente utilizada em casos específicos de processos de nucleação e crescimento [66]. Dessa forma, o processo cinético foi analisado utilizando um outro modelo.

Qualquer rearranjo dos átomos, íons ou moléculas de um sistema sólido, a partir de uma configuração metaestável para uma outra de energia mais baixa, é considerado como uma transformação, reação ou transição de fase. O produto de uma transformação não precisa ser o mais estável, ele pode ser um segundo estado metaestável de energia livre mais baixa que o anterior. Portanto, é possível para este produto passar, por meio de uma transição adicional, para uma configuração mais estável e isto pode se repetir até a forma mais estável ser alcançada. Uma transformação pode envolver o rearranjo completo de todas as partículas do sistema (como ocorre na transição alotrópica) ou apenas uma fração das partículas pode ser afetada, tal como na precipitação de átomos de soluto em excesso a partir de uma solução supersaturada.

Em geral, uma transformação que se processa em um dado tempo t pode ser descrita pela fração transformada $y(t)$, definida como a razão do número de átomos por unidade de volume na configuração final no tempo t , pelo número de átomos por unidade de volume disponível para a reação no tempo $t = 0$ (configuração inicial). A velocidade da reação no instante t fica definida então como dy/dt .

Uma outra forma de definir a velocidade da reação é considerá-la como proporcional à variação da concentração de um dos reagentes ou do produto. Considerando a equação geral de uma reação como



a velocidade da reação em qualquer instante t pode ser definida por qualquer uma das relações: $-dc_X/dt$, $-dc_Y/dt$, dc_C/dt , dc_D/dt onde c_X , c_Y , c_C e c_D são as concentrações dos componentes no instante t . Além disso, a fração transformada $y(t)$ pode ser também definida em função de qualquer componente, como por exemplo:

$$y(t) = \frac{c_X(0) - c_X(t)}{c_X(0) - c_X(\infty)} \quad (22)$$

onde $c_X(0)$, $c_X(t)$ e $c_X(\infty)$ são as concentrações de X no início da reação, no tempo t e depois da reação ter sido completada, respectivamente.

Para valores fixos de temperatura e outra variáveis experimentais, a velocidade de uma reação é então função do tempo, devido ao fato que as velocidades das reações dependem da concentração dos reagentes e estes mudam continuamente durante a reação. Portanto, é inconveniente usar os valores numéricos de velocidade em discussões cinéticas, porque seria necessário associar cada valor apropriado à fração transformada. Esta dificuldade é contornada expressando os resultados em termos de uma equação de velocidade, que expressa a dependência funcional da velocidade com a fração transformada ou com a concentração. A forma geral de uma equação de velocidade é:

$$\frac{dy}{dt} = k_y f(y) \quad (23)$$

na qual $f(y)$ é uma função de y e k_y é uma constante conhecida como *constante de velocidade*; $f(y)$ e k_y são determinados a partir de dados experimentais. Experimentalmente, alguma propriedade física relacionada a y é medida e não $\frac{dy}{dt}$. Conseqüentemente, a equação (23) deve ser colocada em uma forma mais adequada. A separação das variáveis e a integração desta equação fornecem;

$$f(y) = k_y t \quad (24)$$

onde $f(y)$ é uma função de y . A equação (24) é a forma generalizada das equações integradas de velocidade. Uma vez estabelecida a equação integrada da velocidade, a constante de velocidade e a função $f(y)$ podem ser determinadas.

Considerando a equação geral de velocidade,

$$\frac{dy}{dt} = k_y f(y) \quad (25)$$

na qual a forma logarítmica comum da equação de Arrhenius, $k = k_0 A^{-E/kT}$, para k_y é

$$\log k_y = \left(\frac{\log A_A}{2,3} \right) - \frac{E_A}{2,3k} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (26)$$

E_a e A_A podem ser obtidos a partir da equação (26).

Em alguns casos é desejável tornar o valor de E_A independente da função empírica $f(y)$. Já que y e t estão funcionalmente relacionados, é possível escolher o tempo t ao invés da fração transformada y como a variável dependente. Sendo assim, a equação (23) pode ser escrita na forma

$$dt = k_y^{-1} f^{-1}(y) dy \quad (27)$$

e o tempo necessário para uma dada fração específica $y=Y$ se transformar é

$$t_y = k_y^{-1} \int_{y=0}^{y=Y} f^{-1}(y) dy \quad (28)$$

Se a reação for estudada em uma série de temperaturas, com todas as outras variáveis mantidas constantes, o tempo t_y pode ser associado a um valor de y medido em cada temperatura. Considerando que a função $f(y)$ não varia no intervalo de temperaturas estudado, a integral na equação (28) apresentará um valor numérico constante.

Portanto,

$$t_y \propto k_y^{-1} \quad (29)$$

$$t_y = A_a^{-1} e^{\frac{E_a}{KT}} \quad (30)$$

e

$$\ln t_y = \text{const} - \ln A_A + \frac{E_A}{k} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (31)$$

Dessa forma, um gráfico de $\ln t_y$ em função de $1/T$ deve fornecer uma relação linear e o coeficiente angular da reta será $\frac{E_a}{k}$ [41].

Considerando a variação da microdureza como a propriedade física associada a $y(t)$, a fração transformada pode ser definida a partir da relação:

$$y(t) = \frac{Hv_t - Hv_o}{Hv_\infty - Hv_o} \quad (32)$$

onde $y(t)$ é a fração transformada em uma dada temperatura, Hv_∞ é o valor da dureza no final da reação considerada, Hv_o é o valor inicial da dureza e Hv_t é o valor da dureza em um dado tempo t .

Para o estudo da cinética isotérmica das transformações na liga Cu-10%Al com adições de 0, 4, 6, 8 e 10%Ag, foram obtidos gráficos de variação da fração transformada em função do tempo de envelhecimento. A figura 83 mostra esses gráficos, onde é possível observar que o valor da fração transformada, para todas as amostras, aumenta com o tempo de envelhecimento até atingir um máximo e permanece constante. Este valor máximo está relacionado com o término da reação.

Para a obtenção das energias de ativação da reação, a fração transformada foi fixada em 50%, ou seja, $y = 1/2$. Os gráficos das figuras 84 mostram a variação de $t_{1/2}$, ou tempo para que metade da fração transformada seja obtida, com a temperatura de envelhecimento. Nestes gráficos o tempo necessário para que metade da reação aconteça sempre diminui com o aumento da temperatura para uma dada concentração de prata, indicando assim que o efeito de envelhecimento é desenvolvido por um mecanismo termicamente ativado, e as energias de ativação para a reação em questão podem ser obtidas a partir de uma equação de Arrhenius, considerando que $t_{1/2}$ é proporcional à velocidade da reação, como descrito acima.

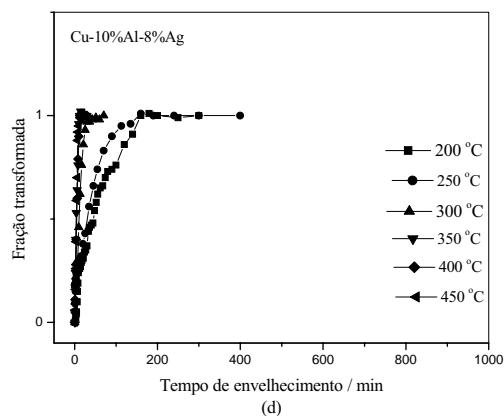
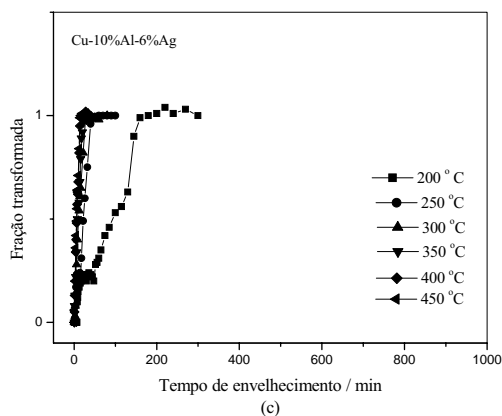
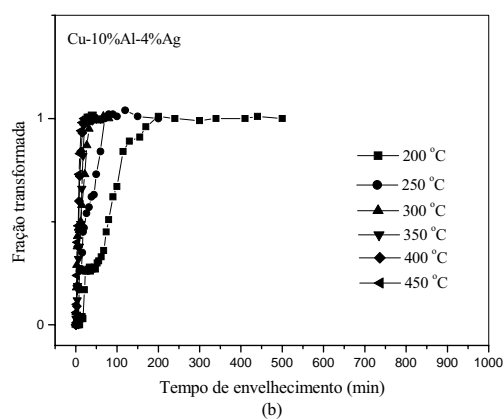
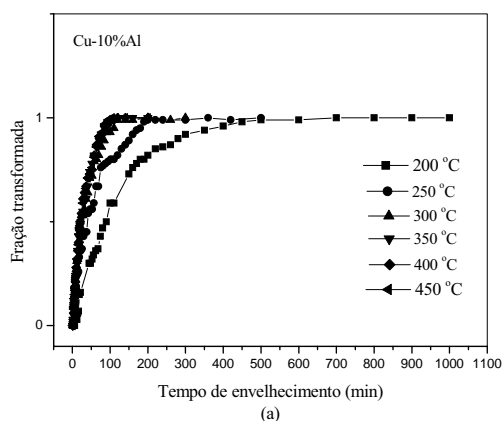
Portanto, como indica a equação (31), é esperada uma relação linear entre $\ln t_{1/2}$ e $1/T$, e a valor da energia de ativação para o processo pode ser obtido a partir do coeficiente angular da reta. A figura 85 mostra os gráficos de $\ln t_{1/2}$ em função de $1/T$, que indicam a ocorrência de dois processos para a liga sem adições de Ag e apenas um processo para as ligas com adições de Ag.

Os valores obtidos para as energias de ativação da reação estudada estão mostrados nas tabelas 5 e 6 e na figura 86. Como já discutido na caracterização das ligas, as reações que compõem o processo devem estar baseadas no consumo da fase α seguida do ordenamento da martensita, $(\alpha + \beta') \rightarrow \beta' \rightarrow \beta_1'$.

A figura 85-a, obtida para liga Cu-10%Al, mostra o gráfico de $\ln t_{1/2}$ em função de $1/T$ e é possível observar dois segmentos de reta com inclinações diferentes. A primeira reta, no intervalo de temperaturas de 200 a 300°C, forneceu um valor de 30,60 kJmol⁻¹ (0,317eV) para a energia de ativação e a segunda, no intervalo de 350 a 450°C, forneceu um valor de 11,12 kJmol⁻¹ (0,115eV). Os gráficos das figuras 85-b a 85-e indicaram a presença um único processo para cada liga. A partir de figura 85-b foi obtido um valor de 44,52 kJmol⁻¹ (0,461eV), em 85-c o valor foi de 36,80 kJmol⁻¹ (0,381eV), a figura 85-d forneceu 34,61 kJmol⁻¹ (0,358eV) e 85-e 16,96 kJmol⁻¹ (0,176eV), para a energia de ativação.

Para a liga Cu-10%Al sem adições de Ag, os dois processos observados eram esperados conforme indicaram os dados da caracterização da liga. O valor mais elevado da energia está associado à reação $(\alpha + \beta') \rightarrow \beta'$ que precede o ordenamento da martensita. O valor mais baixo deve estar relacionado à reação de ordenamento da martensita. Esses

valores foram atribuídos considerando-se que um processo difusivo deve exigir uma energia de ativação maior do que aquela necessária para um processo de ordenamento, onde as distâncias interatômicas percorridas devem ser menores quando comparadas com um processo difusivo. Para as ligas com adições de Ag, apenas um processo foi observado e os valores obtidos para a energia de ativação desse processo, quando comparado com aqueles obtidos para a amostra sem adições de Ag, parece sugerir que a reação dominante é $(\alpha+\beta')\rightarrow\beta'$. Para a amostra com adição de 10%Ag o valor da energia de ativação foi menor que aqueles obtidos para as demais amostras contendo prata. Isso parece indicar que a presença de 10%Ag favorece o consumo da fase α , tornando mais baixo o valor da energia de ativação para esta reação. Dessa forma, a reação dominante durante o envelhecimento da martensita da liga Cu-10%Al com e sem adições de Ag é $(\alpha+\beta')\rightarrow\beta'$.



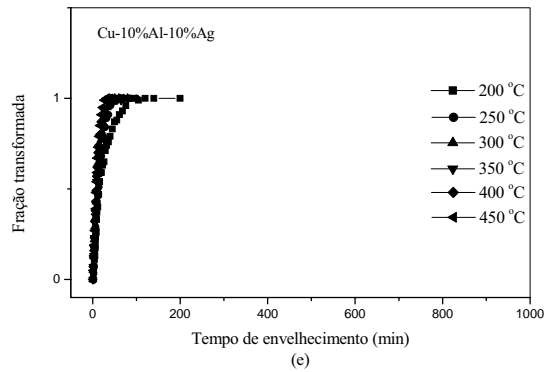
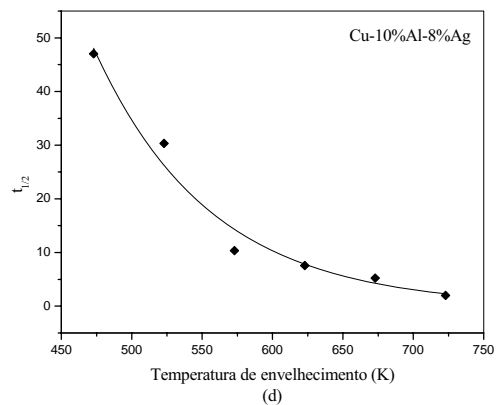
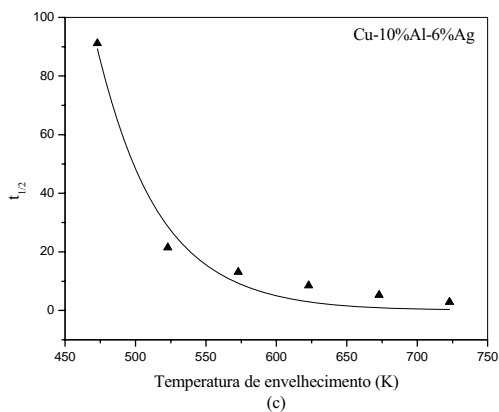
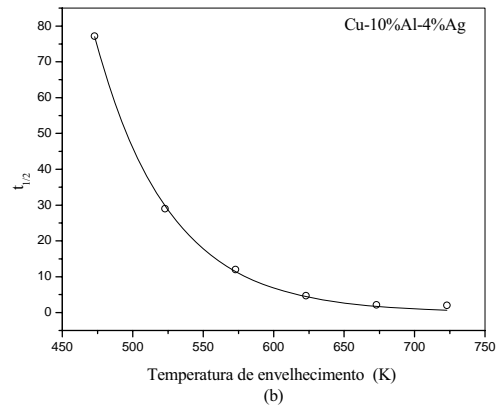
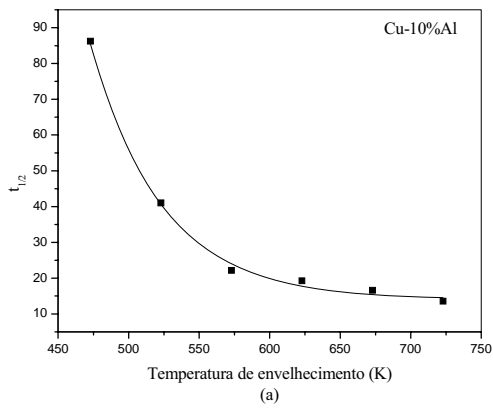


Figura 83. Curvas de variação da fração transformada, em diferentes temperaturas, em função de tempo de envelhecimento.



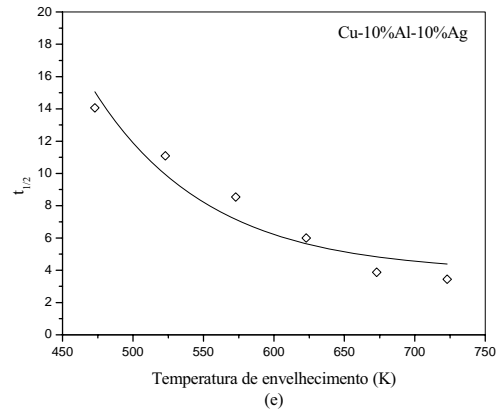
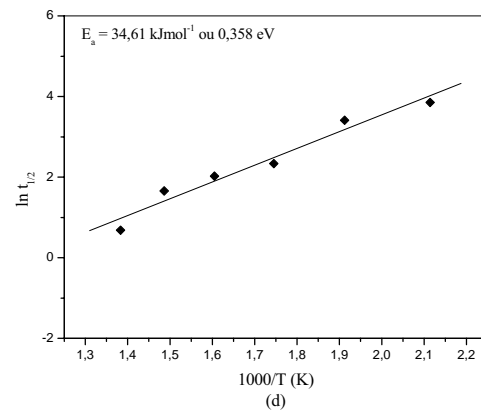
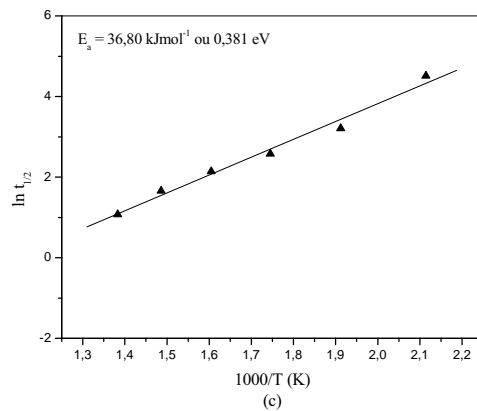
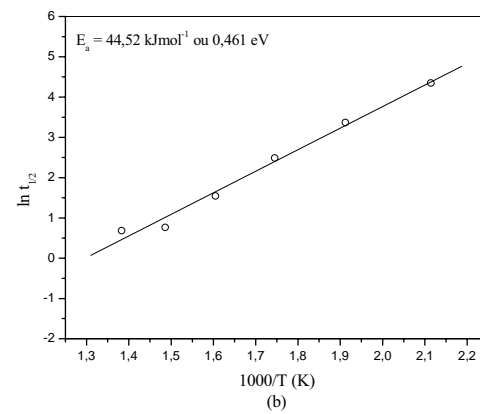
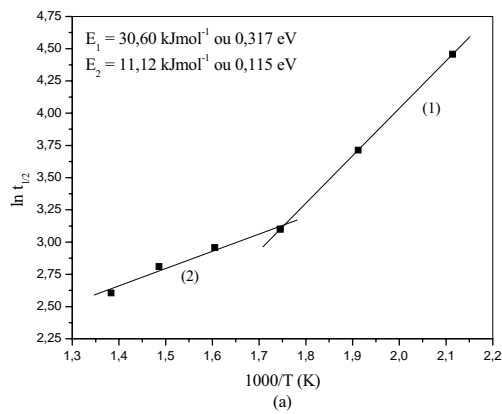


Figura 84. Curvas de variação do tempo necessário para que metade da transformação ocorra, em função da temperatura de envelhecimento.



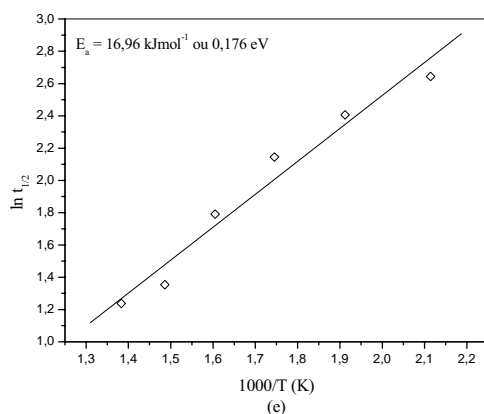


Figura 85. Gráficos de $\ln t_{1/2}$ em função de $1/T$, utilizados para o cálculo das energias de ativação para as ligas: (a) Cu-10%Al, (b) Cu-10%Al-4%Ag, (c) Cu-10%Al-6%Ag, (d) Cu-10%Al-8%Ag e (e) Cu-10%Al-10%Ag.

Tabela 5. Valores das energias de ativação (kJmol^{-1}) obtidos a partir da equação 31.

%Ag	0	4	6	8	10
Etapa					
1 ^a	30,60	44,52	36,80	34,61	16,96
2 ^a	11,12	-----	-----	-----	-----

Tabela 6. Valores das energias de ativação (eV) obtidos a partir da equação 31.

%Ag	0	4	6	8	10
Etapa					
1 ^a	0,317	0,461	0,381	0,358	0,176
2 ^a	0,115	-----	-----	-----	-----

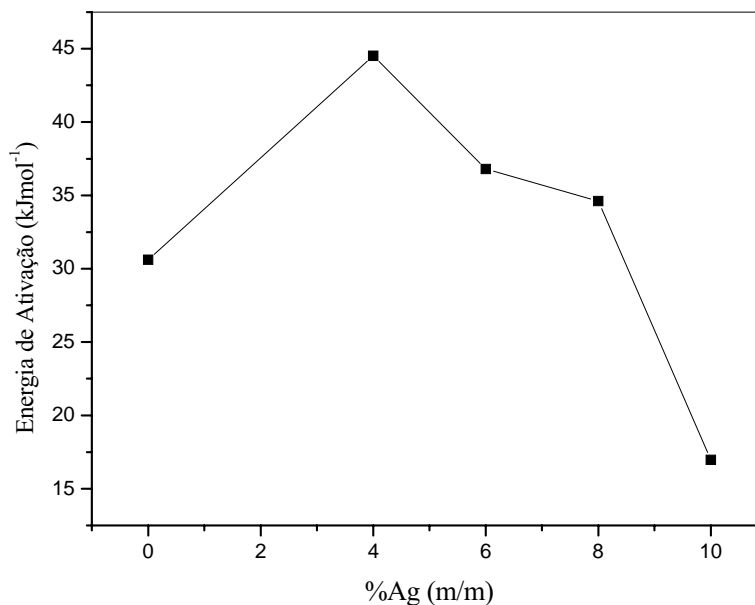


Figura 86. Variação da energia de ativação em função da concentração de prata, na liga Cu-10%Al.

Os valores das energias de ativação obtidos a partir da relação linear entre $\ln t_{1/2}$ e $1/T$ (equação 31) para as amostras da liga Cu-10%Al com adições de 0, 4, 6, 8 e 10%Ag ficaram próximo daquele obtido para a migração de uma vacância na martensita, isto é, a energia de ativação para um salto de uma vacância, que deve estar relacionado ao processo determinante da velocidade para o envelhecimento da martensita, $E^*=0,44$ eV, na liga Au-Cd [67]. Portanto, o aumento da microdureza com o tempo de envelhecimento nas figuras 65 a 69 deve estar relacionado à reação $(\alpha+\beta')\rightarrow\beta'$ assistida por migração de vacâncias formadas na têmpera.

Sabe-se que o movimento dos átomos em ligas à base de Cu é realizado por um mecanismo de vacâncias e o grau de desordem retido depois da têmpera depende fortemente da concentração de vacâncias produzidas na temperatura de têmpera, que influenciará o comportamento da transformação martensítica reversa da liga [68].

O comportamento das vacâncias na fase martensítica tem sido amplamente discutido e várias publicações recentes abordam este fenômeno [69-72]. Tem sido aceito que, na estrutura ordenada de longo alcance, a difusão de átomos via migração de vacâncias

deveria ser dirigida por rotas energeticamente favoráveis, as quais, entretanto, podem ser perturbadas pelas falhas da estrutura martensítica. Por conta disso, a migração de vacâncias próximas às interfaces da martensita não acontecerá de maneira satisfatória, resultando em pares de átomos desordenados ou localizados, retidos nas estruturas desordenadas da martensita. Além disso, uma vez que o efeito de envelhecimento na temperatura ambiente é tornar as vacâncias de têmpera aglomeradas em torno das deslocções e das interfaces martensíticas, o ordenamento da martensita é parcialmente destruído, e a nucleação durante a transformação martensítica reversa torna-se difícil, isto é, a martensita é estabilizada e a temperatura de transformação reversa elevada.

Para a liga Cu-10%Al com adições de Ag, a existência de átomos de Ag pode ser uma outra razão para o aumento na temperatura de transformação reversa. Em ligas submetidas a têmpera, a concentração de vacâncias (C_T) é muito mais elevada que no estado de equilíbrio (C_E), isto é, $C_T \gg C_E$, o que conduz a um decréscimo na concentração relativa de átomos de Ag. Sendo assim, a mudança relativa na concentração de átomos de Ag (ΔC_A) deveria ser proporcional àquela na concentração de vacâncias (ΔC_T), isto é,

$$\Delta C_A \propto \Delta C_T$$

e isto sugere que a temperatura de retransformação da martensita estará, ao menos parcialmente, relacionada à variação relativa da quantidade de Ag na liga Cu-10%Al com adições de Ag.

4.6. Estudo da cinética de precipitação da fase α na liga Cu-10%Al-6%Ag utilizando o método não-isotérmico

Como já discutido anteriormente, a formação da fase γ_1 causa um decréscimo na concentração de átomos de alumínio na matriz. Esta variação na composição química da liga causa a precipitação da fase α em ligas do sistema Cu-Al [18]. Na liga Cu-10%Al-6%Ag a precipitação da fase α ocorre em torno de 475°C (fig. 23) e pode fornecer informações sobre o processo de formação da fase complexa ($\alpha+\gamma_1$). Para determinar o valor da energia de ativação da reação de precipitação da fase α foi realizado um estudo não-isotérmico utilizando medidas de termodilatometria.

Como a estrutura de rede dos metais varia com a temperatura devido às transformações de fase, estes materiais apresentam uma variação significativa de volume durante o aquecimento e o resfriamento. As transformações de fase são geralmente acompanhadas por uma variação do volume unitário, na temperatura em que a transformação ocorre. Este comportamento pode ser detectado por uma mudança no comprimento da amostra e a dilatométrica é geralmente usada para registrar essa variação no comprimento durante o aquecimento ou resfriamento. Durante a interpretação de uma curva de dilatação, assume-se que a variação de comprimento observada é proporcional à fração de volume transformado. Para pequenas mudanças de volume, a variação do comprimento relativo (ε) de uma amostra está relacionada à variação do volume relativo como segue [73]:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{V - V_0}{3V_0} = \frac{\Delta V}{3V_0} \quad (32)$$

onde L é o comprimento de uma amostra em qualquer temperatura e L_0 o comprimento inicial na temperatura ambiente. ΔV e V_0 são a variação do volume unitário e volume unitário inicial, respectivamente [74].

A figura 87 mostra as curvas de termodilatometria diferencial obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-10%Al-6%Ag submetida a têmpera a partir de 850 °C. Apenas o intervalo de temperaturas no qual a reação de interesse ocorre (350-600 °C) foi selecionado para a análise das curvas.

Nas curvas da figura 87 é possível observar a presença de um pico em torno de 480°C associado à dilatação da amostra. Quando essa curva é comparada com a curva de análise térmica diferencial da figura 23, pode-se observar que este pico de dilatação está em torno da temperatura na qual ocorre a reação de precipitação da fase α nesta liga. Esse pico é deslocado para temperaturas mais elevadas com o aumento da razão de aquecimento, como pode ser observado na figura 87.

O valor da energia de ativação desse processo, E_a , pode ser obtido por medidas da temperatura T_p , no ponto de máximo da velocidade da reação, enquanto a razão de aquecimento ϕ permanece constante. Em um ensaio de dilatométrica, o máximo da

velocidade de reação coincide com o pico da curva de termodilatometria diferencial. Medindo-se a temperatura de pico em várias taxas de aquecimento e determinando o coeficiente angular do gráfico de $\ln(\phi/T_p^2)$ (método de Kissinger) ou $\ln\phi$ (método de Ozawa) em função de $1/T_p$ é possível calcular a energia de ativação para o processo envolvido com o evento térmico [53]. Nesse trabalho foi utilizado o método de Kissinger que, segundo dados da literatura, é mais preciso que o de Ozawa [75]. Na tabela 5 estão mostrados os valores dos parâmetros utilizados na construção do gráfico da figura 88.

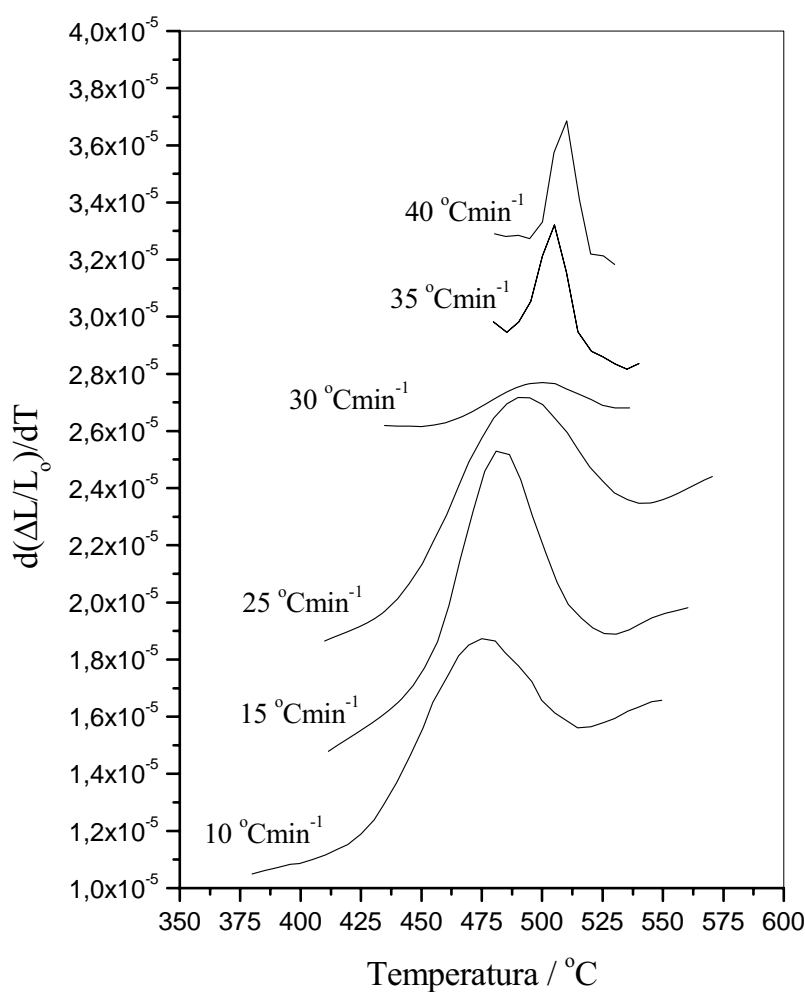


Figura 87. Curvas de termodilatometria diferencial obtidas para a liga Cu-10%Al-6%Ag em várias razões de aquecimento.

Tabela 5. Tabela de variação da temperatura de transformação com a razão de

aquecimento.						
Razão de aquecimento $\phi / ^\circ\text{Cmin}^{-1}$	10	15	25	30	35	40
Temperatura de pico $T_p / ^\circ\text{C}$	473	481	488	499	505	510

A figura 88 mostra o gráfico de $\ln[\phi/T_p^2]$ em função do inverso da temperatura absoluta. Esse gráfico indica a presença de dois processos relacionados à precipitação da fase α . O primeiro, no intervalo de temperaturas de 473 a 488°C, tem uma energia de ativação cujo valor é igual a 267,2 kJmol⁻¹, enquanto que, no segundo processo, em temperaturas mais elevadas, o valor da energia de ativação foi de 96,8 kJmol⁻¹.

De acordo com os resultados obtidos no estudo da cinética isotérmica, a fase martensítica não sofre decomposição no intervalo de temperaturas e de tempo considerados neste projeto. Durante o aquecimento contínuo da liga Cu-10%Al-6%Ag, fig 23, a presença do pico associado à transição $(\alpha+\gamma_1)\rightarrow\beta$ indica que uma pequena quantidade de γ_1 é formada durante o aquecimento da amostra. Dessa forma, a precipitação da fase α a partir da formação da fase perlítica deve apresentar um valor de energia de ativação razoavelmente elevado, pois o processo é perturbado pela presença de Ag. Portanto, pode-se atribuir o primeiro estágio do processo de precipitação da fase α à formação de uma pequena quantidade de γ_1 e o segundo estágio deve estar associado à fase α que precipita devido ao início da solubilização dos precipitados de Ag formados em torno de 380 °C.

Os resultados obtidos por análise não-isotérmica, usando termodilatometria diferencial, para a liga Cu-10%Al-6%Ag confirmam que a formação da fase γ_1 é dificultada pela presença de Ag, mesmo em uma amostra aquecida continuamente e, portanto, durante o envelhecimento o processo de estabilização da martensita deve ocorrer em um intervalo de tempo razoavelmente longo.

A figura 89 mostra as curvas de variação da microdureza com o tempo de envelhecimento para as ligas Cu-10%Al, Cu-10%Al-4%Ag, Cu-10%Al-6%Ag, Cu-10%Al-8%Ag e Cu-10%Al-10%Ag envelhecidas na temperatura de 150 °C por aproximadamente

10.000 minutos. As curvas de envelhecimento das figuras 65 a 69 foram obtidas com tempos de envelhecimento inferiores a 1000 min. Nessas curvas foi verificado um estágio intermediário durante o envelhecimento de ligas com adições de Ag em temperatura baixas (200, 250 e 300°C). Nos ensaios da figura 89 as curvas foram obtidas em uma temperatura menor (150°C), quando comparadas com as anteriores (figs.65 a 69) e em tempos mais longos, para que os processos mais rápidos tenham possibilidade de ser detectados por medidas de microdureza.

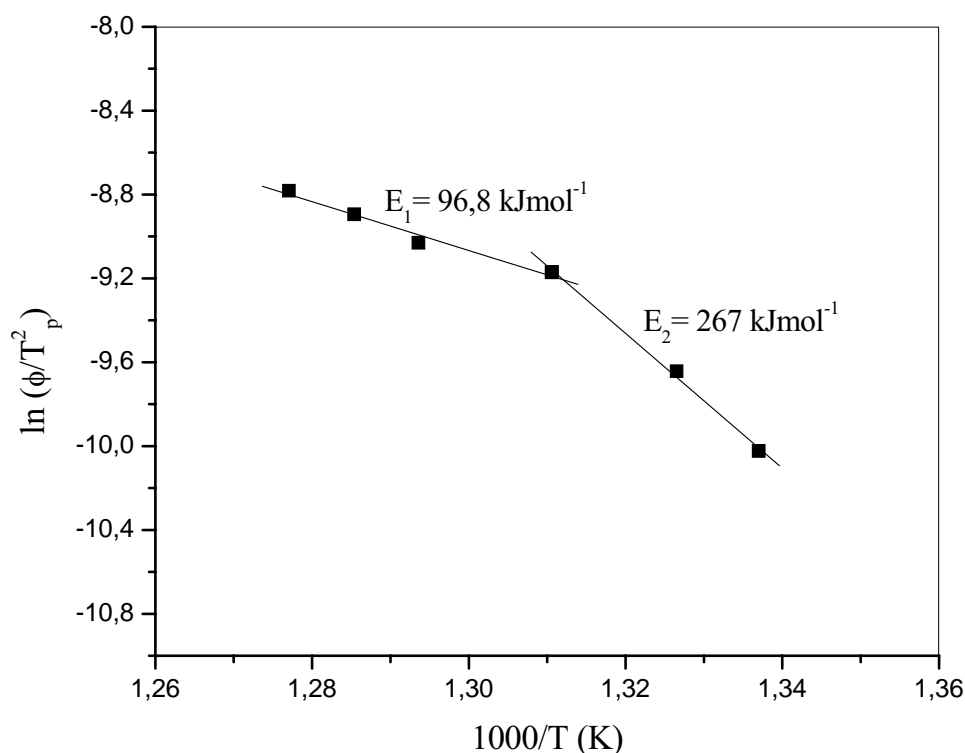
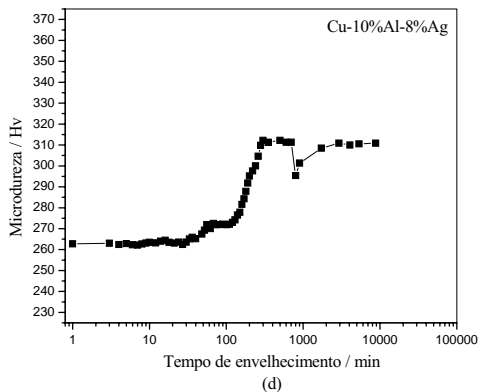
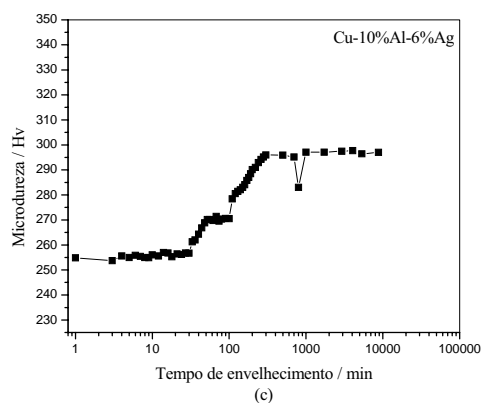
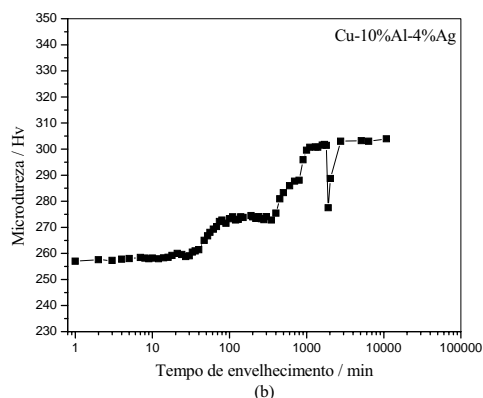
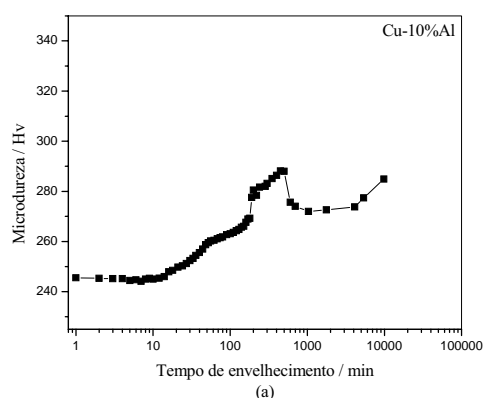


Figura 88. Gráficos de $\ln[\phi/T_p^2]$ em função de $1/T_p$ (método de Kissinger) para o processo de precipitação da fase α .

As amostras foram envelhecidas até cerca de 10.000min a 150°C. Inicialmente todas as curvas obtidas mostraram uma etapa intermediária antes do máximo de microdureza nessa temperatura. Para tempos mais elevados de envelhecimento há uma queda no valor da microdureza, que retorna rapidamente aos valores anteriores nas amostras contendo 4, 6 e 8%Ag e para amostras com 0 e 10%Ag esse retorno aos valores iniciais é mais lento.

Isso indica que a etapa intermediária, ao contrário do que se supunha inicialmente, não é devida especificamente às adições de Ag, mas é característica do sistema Cu-Al. Esta

etapa, nesse sistema, deve ser rápida, porém com a presença de Ag o processo é retardado e, por conta disso, mais fácil de ser detectado por medidas de microdureza. A queda nos valores da microdureza nos estágios nos quais o tempo de envelhecimento é mais elevado pode estar associada a efeitos devidos à aniquilação de vacâncias. A figura 90 mostra que, mesmo para tempos de envelhecimento bastante elevados, a decomposição da fase martensítica não ocorre.



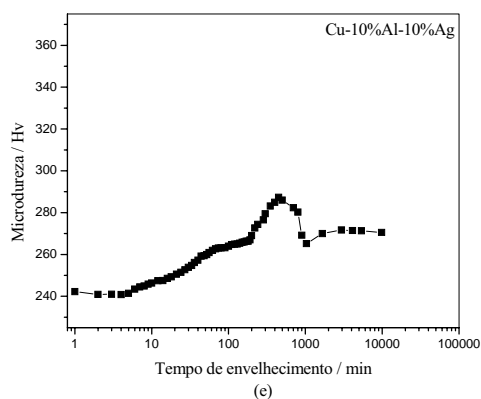
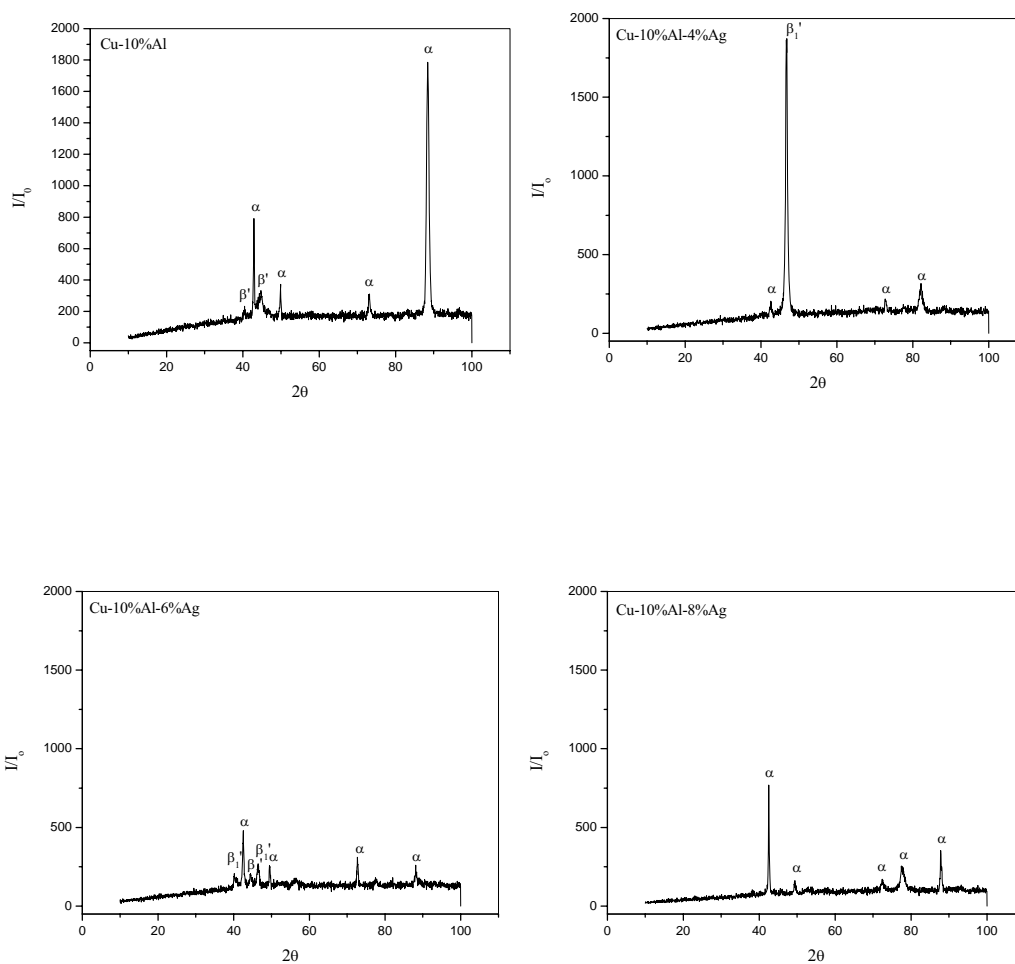


Figura 89. Gráficos de variação da microdureza em função do tempo de envelhecimento. Temperatura de envelhecimento: 150 °C.



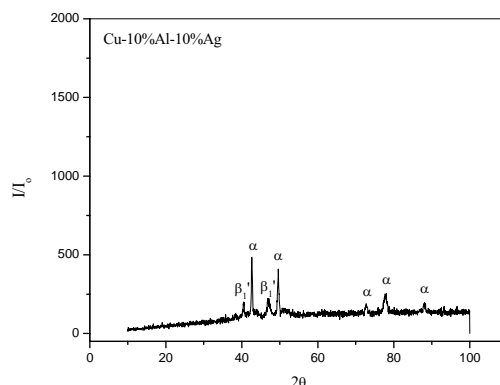


Figura 90. Difratoformas de raios X obtidos para amostras envelhecidas a 150°C por aproximadamente 10.000 min.

5. Conclusões

Em amostras previamente recozidas, as adições de Ag à liga Cu-10%Al alteram o limite de estabilidade das fases presentes, fazendo com que o início das transições ocorra em temperaturas mais baixas. A presença da prata é responsável por um novo evento térmico, que deve estar relacionado à separação das reações que ocorrem durante a transformação martensítica reversa. A formação de precipitados ricos em prata perturba as reações que ocorrem no intervalo de temperaturas considerado (100 a 650 °C), refina os grãos da fase α , mas não altera a seqüência das transformações de fase presente na liga Cu-10%Al. Para as amostras submetidas a têmpera a partir de 850 °C, os resultados obtidos indicaram que adições crescentes de Ag até 6% deslocam a concentração de equilíbrio para teores mais elevados de alumínio e que 6% de Ag deve estar próximo ao máximo de solubilidade da Ag na liga Cu-10%Al. Os dados obtidos também indicaram que é possível obter, por meio de têmpera, as fases martensíticas β_1' e β' em equilíbrio para ligas com até 6% de Ag. As adições de Ag à liga Cu-10%Al aumentam o intervalo de estabilidade da fase martensítica β_1' . A presença de 10% de Ag na liga Cu-10%Al parece suprimir a decomposição da fase β_1 . Também foi possível observar que a precipitação da prata é um processo associado à decomposição da fase β_1 , ou seja, a precipitação parece iniciar-se quando começa a formação da fase perlítica e que existe uma descontinuidade no deslocamento de equilíbrio das fases para a liga com adição de 8% de prata.

Para a liga Cu-10%Al é possível observar que as adições de 4, 6, 8, e 10% de Ag (m/m) sempre contribuem para a diminuição da microdureza das ligas recozidas, indicando que, qualquer que seja o tamanho do precipitado formado, esse precipitado interfere nas propriedades mecânicas do material, aumentando a fração relativa da fase γ_1 e tornando-as quebradiças. Já para as ligas submetidas a têmpera, a presença de átomos de Ag solubilizados na matriz diminui a concentração de vacâncias em excesso e impede a variação da microdureza dessas amostras, com a variação da concentração de Ag. A diferença entre os pontos de máximo e o início da curva isocrônica da microdureza das ligas sugere que a adição de 10% de Ag à liga Cu-10%Al diminui a força motriz para a formação de uma nova fase, de maneira bastante acentuada nesta liga.

No envelhecimento da martensita foi observado a presença de uma etapa intermediária de reação nas ligas com 4 a 8%Ag, no intervalo de temperaturas de 200 a 300 °C, e essa etapa foi atribuída ao consumo da fase α desordenada para formar a martensita. Observou-se também que a reação de decomposição eutetóide não ocorre e, conseqüentemente, um efeito de estabilização da fase martensítica é observado no intervalo de temperaturas e tempo considerados nesse estudo. Esse efeito de estabilização foi atribuído à redistribuição dos átomos de Ag como defeitos de estrutura, aumento do número de pares Cu-Al devido à interação Ag-Al e à redistribuição de átomos de Al ao redor de um átomo de Cu na sub-rede do cristal martensítico. Todos esses efeitos combinados diminuem a energia livre da martensita e contribuem para o aumento da temperatura da transformação reversa.

Para as ligas Cu-10%Al com e sem adições de prata a seqüência de reações que compõe o processo em estudo deve estar baseada no consumo da fase α seguida do ordenamento da martensita, com mudanças na velocidade da reação de consumo da fase α dependendo da concentração de prata e uma mudança considerável na velocidade da reação de ordenamento da martensita apenas para a liga com 10%Ag.

Os valores obtidos para as energias de ativação para os processo indicaram que a reação $(\alpha+\beta')\rightarrow\beta'$ é a etapa dominante e que este processo é assistido por migração de vacâncias retidas na têmpera. Os resultados obtidos por análise não-isotérmica, usando termodilatometria diferencial, a partir da liga Cu-10%Al-6%Ag confirmam que a formação da fase γ_1 é dificultada pela presença de Ag, mesmo em uma amostra aquecida

continuamente e, portanto, durante o envelhecimento o processo de estabilização da martensita deve ocorrer em um intervalo de tempo razoavelmente longo.

6. Referências

- 1 CAHN, R.; HAASEN, W. **Physical metallurgy**. 4th ed. Amsterdam: Elsevier Science. v. 2, p.1364.
- 2 CHRISTIAN, J. W. **The theory of transformations in metals and alloys-part I**. Oxford: Pergamon Press, 1975, p.12.
- 3 MASSALSKI, T. B. (Ed.). **Binary alloy phase diagrams**. 2nd ed. Ohio: American Society for Metals, 1992. v.1, p.141-143.
- 4 WILLIAN, D.; CALLISTER, J. Jr. **Ciência e engenharia de materiais**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006, p.256.
- 5 KWARCIAK, J. Phase transformation in Cu-Al and Cu-Zn-Al alloys. **Journal of Thermal Analysis**, v.31, p.559-566, 1986.
- 6 RIOS, P. R.; GUIMARAES, J. R. C. Microstructural path analysis of athermal martensite. **Scripta Materialia**, v.57, n.12, p.1105-1108, 2007.
- 7 WANG, X. L. et al. Oriented nanotwins induced by electric current pulses in Cu-Zn alloy. **Applied Physics Letters**, v. 91, n.16, 2007.
- 8 NIKOLAEV, V. I. et al. Pseudoelastic deformation and generation of reactive stresses in a Cu-Al-Ni shape-memory alloy in the temperature range 4.2-293 K. **Physics of the Solid State**, v. 49, n.10, p. 1878-1883, 2007.
- 9 IBARRA, A.; JUAN, J. S.; BOCANEGRA, E. H. et al. Evolution of microstructure and thermomechanical properties during superelastic compression cycling in Cu-Al-Ni single crystals. **Acta Materialia**, v. 55, n. 14, p. 4789-4798, 2007.

10 GONG, C. L.; HAN, F. S. Anomalous internal friction associated with the thermoelastic martensitic transformation in a Cu-Al-Ni-Mn-Ti alloy. **Scripta Materialia**, v. 57, n. 3, p.181-184, 2007.

11 ARAUJO, C. J.; GONZALEZ, C. H. On two-step strain-temperature behavior in Cu-Zn-Al shape memory alloy wire actuators. **Smart Materials & Structures**, v. 16, n. 3, p. 884-890, 2007.

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 houses. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 88, n. 2, p. 537-548, 2007.

13 DUNNE, D. et al. Effect of quenching temperature on reversible martensitic transformation in a Cu-Al-Be alloy. **Philosophical Magazine Letters**, v. 87, n. 7, p. 483-492, 2007.

14 SURESH, N.; RAMAMURTY, U. Effect of aging on mechanical behavior of single crystal Cu-Al-Ni shape memory alloys. **Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 454, p. 492-499, 2007.

15 ZHANG, H. S.; KOMVOPOULOS, K. Thermomechanical effects on phase transformations in single-crystal Cu-Al-Ni shape-memory alloy. **Journal of Materials Research**, v. 22, n. 4, p. 994-1003, 2007.

16 SADE, M. et al. Fatigue and martensitic transitions in Cu-Zn-Al and Cu-Al-Ni single crystals: mechanical behaviour, defects and diffusive phenomena. **Smart Materials & Structures**, v. 16, n. 1, p. S126-S136, 2007.

17 WARLIMONT, H.; DELEAY, L. **Martensitic transformation in copper-silver and gold-based alloys**. Oxford: Pergamon Press,1974.

18 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.

19 SWANN, P. R.; WARLIMONT, H. **The electron metallography and crystallography of copper-aluminum martensites**. Acta Metallurgica, v. 11, p. 511-527, 1963.

20 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.

21 KUSTOV, S.; PONS, J.; CESARI, E.; MORIN, M. **Two-stage reverse transformation in β_1' martensite**. Scripta Materialia, v. 46, p. 817-822, 2002.

22 FERNANDEZ, J. et al. Thermal stability of the martensitic transformation of Cu-Al-Ni-Mn-Ti. **Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 438, p.723-725, 2006.

23 PEREZ-LANDEZABAL, J. I. et al. Study of the stability and decomposition process of the beta phase in Cu-Al-Ni shape memory alloys. **Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 438, p. 734-737, 2006.

24 MASSALSK, T. B.; PEREPEZKO, J. H. Constitution and phase relationships in copper-silver-aluminum ternary-system. **Zeitschrift fur Metallkunde**, v. 64, n. 3, p. 176-181, 1973.

25 ADORNO, A. T. **Contribuição ao estudo da influência das adições de Ag nas propriedades Físico-Químicas do sistema Cu-Al**, 1997. 311f. Tese (Livre-docência)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1997.

26 GUILMANY, J. M.; FERNÁNDEZ, J.; FRANCH, R.; BENEDETTI, A. V.; ADORNO, A. T. A new Cu-based SMA with extremely high martensitic transformation. **Journal Physique IV (Colloque C2)**, v. 5, p. 361-365, 1995.

27 JHONSON, W. A.; MEHL, R. F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. **Transactions of the American Institute of Mining and Engineers**, v. 135, p. 416-458, 1939.

28 AUSTIN, J. B.; RICKETT, L. Kinetics of the decomposition of austenite at constant temperature. **Transactions of the American Institute of Mining and Engineers**, v. 135, p. 396, 1939.

29 BECK, P. A.; HOLZWORTH, M. L.; HU, H. Instantaneous rates of grain growth. **Physical Review**, v.73, n.5, 526-527, 1948.

30 HU, H.; RATH, B. B. Time exponent in isothermal grain growth. **Metallurgical Transactions**, v.1, n.11, p. 3181, 1970.

31 COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic Parameters from thermogravimetric data. **Nature**, v.201, p.68-69, 1964.

32 SATAVA, V.; SKVARA, F. Mechanism and kinetics of the decomposition of solids by a thermogravimetric method. **Journal American Ceramic Society**, v. 52, n. 11, 591-595, 1969.

33 HILLERT, M. The kinetics of the first stage of tempering. **Acta Metallurgica**, v. 7, n. 10, p. 653-658, 1959.

34 LEMENT, B. S.; COHEN, M. A dislocation-attraction model for the 1st stage of tempering. **Acta Metallurgica**, v. 4, n. 5, p. 469-476, 1956.

35 SERVI, I. S.; TURNBULL, D. Thermodynamics and kinetics of precipitation in copper-cobalt system. **Acta Metallurgica**, v. 14, n. 2, p. 161, 1966.

- 36 MITTEMEIJER, E. J.; VAN GENT, A.; VAN DER SCHAAF, P. J. Analysis of transformation kinetics by nonisothermal dilatometry. **Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 17, n. 8, p.1441-1445, 1986.
- 37 KITTL, J. E.; SEREBRINSKY, H.; GOMEZ, M. P. Kinetics of zeta→beta' transformation in AgCd system. **Acta Metallurgica**, v. 15, n. 11, p. 1703, 1967.
- 38 TWEEDALE, J. G. **The mechanical properties of metals**. London: George Allen, 1964.
- 39 KEHL, G. L. **The principles of metallographic laboratory practice**. New York: McGraw-Hill, 1949.
- 40 BUNSHAH, R. F. **Techniques of metals research: measurement of mechanical properties**. New York: John Wiley, 1971.
- 41 BURKE, J. **The kinetics of phase transformations in metals**. Oxford: Pergamon Press, 1965. p. 54.
- 42 ARRUDA, G. J.; ADORNO, A. T.; BENEDETTI, A. V.; FERNANDEZ, J.; GUILMANY, J. M. Influence of silver additions on the structure and phase transformation of the Cu-13wt%Al alloy. **Journal Materials Science**, v. 32, p. 6299-6303, 1997.
- 43 MURRAY, J. L. **The aluminium-copper system**. International Metallurgical Review. v. 30, p. 211-233, 1985.
- 44 SHEWMON, P. G. **Transformations in metals**. New York: McGraw-Hill, 1969. p. 122.
- 45 GAUDIG, W.; WARLIMONT, H. **The structure of short range ordered α -Cu-Al alloys and a new superlattice phase**. Acta Metallurgica, v. 26, p. 709-724, 1978.
- 46 ADORNO, A. T.; GUERREIRO, M. R.; BENEDETTI, A. V. **Isothermal aging kinetics in the Cu-19at.%Al alloy**. Journal of Alloys and Compounds, v. 315, p. 150-157, 2001.
- 47 ADORNO, A. T.; GUERREIRO, M. R.; RIBEIRO, C. A.; GUERREIRO, C. T. R. **Influence of silver additions on the thermal behavior of the Cu-8mass%Al alloy**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 64, p. 1141-1146, 2001.
- 48 SWANN, P. R.; WARLIMONT, H. **The isothermal ordering of a β copper-aluminum alloy**. Acta Metallurgica, v. 10, p. 903-905, 1962.

- 49 SMALLMAN, R. E.; HUME-ROTHERY, W.; HAWORTH, C. W. **The structure of metals and alloys**. London: The Institute of Metals, 1988, p.236.
- 50 COPE, R. G. **The tempering of martensite in copper-aluminium alloys**. Journal of the Institute of Metals, v. 87, p. 330-336, 1959.
- 51 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G. Effect of 4mass%Ag addition on the thermal behavior of the Cu-9mass%Al alloy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 73, p. 931-938, 2003.
- 52 BARAM, J.; ERUKHIMOVITICH, V. **Aplication of thermal analysis methods to nucleation and growth transformation kinetics**. Thermochimica Acta, v. 29, p. 81-84, 1997.
- 53 HENDERSON, D. W. **Thermal analysis of non-isothermal cristalization kinetics in glass forming liquids**. Journal of Non-Cristalline Solids, v. 30, p. 301-315, 1979.
- 54 OZAWA, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 2, n. 3, p. 301-324, 1970.
- 55 KISSINGER, H. E. **Reaction kinetics in differential thermal analysis**. Analytical Chemistry, v. 29, p. 1702-1706, 1957.
- 56 KWARCIAC, J. **Kinetics of phase transformations in Cu-Al and Cu-Zn-Al alloys**. Journal of Thermal Analysis, v. 31, p. 1279-1287, 1986.
- 57 ADORNO, A. T.; GUERREIRO, M. R.; SILVA, R. A. G. **Aging kinetics in the Cu-8wt.%Al alloy with Ag additions**. Journal of Alloys and Compounds, v. 354, p. 165-170, 2003.
- 58 PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase transformations in metals and alloys**. Sweden: Van Nostrand Reinhold, 1981. p.326.
- 59 CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray diffraction**. 2nd ed. London: Addison-Wesley Publishing Company, 1977. p. 411.
- 60 RED-HILL, R. E. **Principios de metalurgia física**. 4. ed. México, DF: Compañia Editorial Continental, 1974. p. 230.
- 61 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G. Isothermal decomposition kinetics in the Cu-9%Al-4%Ag alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 375, p. 128-133, 2004.
- 62 ARRUDA, G. J.; ADORNO, A. T.; MAGNANI, R.; BEATRICE, C. R. S. Kinetics eutectoid decomposition in Cu-Al and Cu-Al-Ag alloys. **Materials Letters**, v. 32, p. 79-84, 1997.

63 KULKARNI, S. D. **Thermodynamics of martensitic and eutectoid transformations in the Cu-Al system.** *Acta Metallurgica*, v. 21, p. 1461-1469, 1973.

64 OTSUKA, K.; REN, X. **Mechanism of martensite aging effect.** *Scripta Materialia*, v. 50, p. 207-212, 2004.

65 PELEGRINA, J. L.; AHLERS, M. **Stabilization and ferroelasticity in Cu-Zn based martensites.** *Scripta Materialia*, v. 50, p. 213-218, 2004.

66 VERHOEVEN, J. D. **Fundamentos de Metalurgia Física.** México, DF: Limusa, 1987. p. 481.

67 MURAKAMI, Y.; NAKAJIMA, Y.; OTSUKA, K.; OHBA, T.; MATSUO, R.; OHSHIMA, K. Characteristics and mechanism of martensite ageing effect in Au-Cd alloys. **Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 237, p. 87-101, 1997.

68 WANG, Q.; HAN, F.; WANG, J.; WANG, Q. Effects of quenched-in vacancies on the damping behavior of Cu-11.9Al-2.5Mn shape memory alloy. **Physica Status Solidi (a)**, n. 1, p. 72-78, 2005.

69 PELEGRINA, J. L.; ARRIBERE, M. A.; AHLERS, M. Influence of small impurity contents on the diffusion controlled stabilization of Cu-Zn-Al martensitic single crystals. **Scripta Materialia**, v. 52, p. 541-545, 2005.

70 KUSTOV, S.; PONS, J.; CESARI, E.; VAN HUMBEECK, J. Pinning-induced stabilization of martensite Part I. Stabilization due to static pinning of interfaces. **Acta Materialia**, v. 52, p. 3075-3081, 2004a.

71 KUSTOV, S.; PONS, J.; CESARI, E.; VAN HUMBEECK, J. 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, 2004b.

72 KUSTOV, S.; PONS, J.; CESARI, E.; VAN HUMBEECK, J. Chemical and mechanical stabilization of martensite. **Acta Materialia**, v. 52, p. 4547-4559, 2004c.

73 TAKAHASHI, M.; BHADSHIA, H. K. D. H. The interpretation of dilatometric data for transformations in steels. **Journal of Materials Science Letters**, v. 8, p. 477-478, 1989.

74 CHOI, S. Model for estimation of transformation kinetics from the dilatation data during a cooling of hypoeutectoid steels. **Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 363, p. 72-80, 2003.

75 STARINK, M. J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. **Thermochimica Acta**, v. 404, p. 163-176, 2003.