



**UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo da cinética da reação de decomposição da fase martensítica no
sistema Cu-Al-Mn-Ag**

CAMILA MARIA ANDRADE DOS SANTOS

Dissertação de Mestrado

Prof. Dr. Antonio Tallarico Adorno

Orientador

**Araraquara
2012**

CAMILA MARIA ANDRADE DOS SANTOS

Estudo da cinética da reação de decomposição da fase martensítica no
sistema Cu-Al-Mn-Ag

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

Orientador: Prof. Dr. Antonio Tallarico Adorno

FICHA CATALOGRÁFICA

V237e

Santos, Camila Maria Andrade dos

Estudo da cinética da reação de decomposição da fase martensítica no sistema Cu-Al-Mn-Ag / Camila Maria Andrade dos Santos. – Araraquara : [s.n], 2012
69 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química

Orientador: Antonio Tallarico Vicente Adorno

1. Físico-química. 2. Cinética. 3. Ligas metálicas.
I. Título.

CAMILA MARIA ANDRADE DOS SANTOS

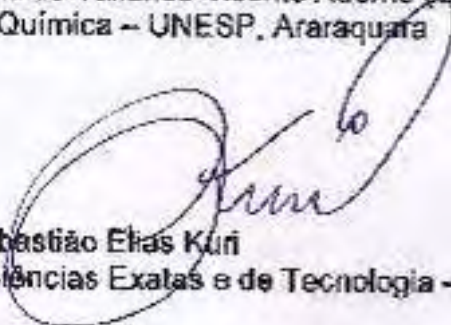
Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Química.

Araraquara, 02 de agosto de 2012.

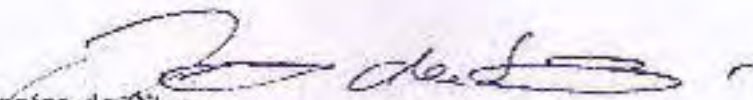
BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – UFSCar, São Carlos



Prof. Dr. Isaias da Silva
Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP, Diadema

CAMILA MARIA ANDRADE DOS SANTOS

1. Dados Pessoais

- 1.1. Nascimento: 27/11/1988
- 1.2. Nacionalidade: Brasileira
- 1.3. Naturalidade: Aracaju-SE
- 1.4. Estado Civil: Solteira
- 1.5. Filiação: José Arnaldo dos Santos e Maria Auxiliadora de Jesus Santos
- 1.6. Profissão: Química
- 1.7. Endereço Profissional: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Química, rua Professor Francisco Degni s/n, bairro: Quitandinha, Araraquara, SP - Brasil, Departamento de Físico-Química. Laboratório de Materiais Metálicos.
- 1.8. Endereço Eletrônico: camilaandr@gmail.com

2. Formação Acadêmica

- 2.1. Licenciatura em Química, concluída em Julho de 2010, Universidade Federal de Sergipe.

3. Projetos científicos

- 3.1. Nome: “Obtenção de derivados nitrogenados a partir do ácido úrsólico isolado da *Ixora Coccinea*”; Período: 08/2007 a 07/2009. Agência Financiadora: Capes/UFS-PIBIC (Iniciação científica). Situação: Concluído.
- 3.2. Nome: “Obtenção de derivados nitrogenados a partir do ácido úrsólico - derivados obtidos a partir do ácido ursólico acetilado em C3”; Período: 08/2009 a 07/2010. Agência Financiadora: CNPq - PIBIC (Iniciação científica). Situação: Concluído.
- 3.3. Nome: “Estudo da cinética da reação de decomposição da fase martensítica no sistema Cu-Al-Mn-Ag”; Período: 08/2010 a 07/2012. Agência Financiadora: Capes (Mestrado). Situação: Concluído.

4. Artigos publicados

1. ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G.; SANTOS, C. M. A.; SILVA, R. A. G. Activation energy for the reverse eutectoid reaction in hypo-eutectoid Cu-Al alloys. *Thermochimica Acta*, v. 531, p. 35-41, 2012.
2. SANTOS, C. M. A.; SILVA, R. A. G.; WARTHA, E. J. O conceito de eletrogenatividade na educação básica e no ensino superior. *Química Nova*, v. 34, p. 1846-1851, 2011.
3. SILVA, R. A. G.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G.; SANTOS, C. M. A. Precipitation reaction in alpha-Cu-Al-Ag alloys. *Matéria (UFRJ)*, v. 16, p. 747-753, 2011.

5. Trabalhos apresentados em Congressos

1. SANTOS, C. M. A.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G.; SILVA, R. A. G. Estudo do comportamento térmico da liga Cu-9%Al com adições de 6 e 8%Mn 4 e 5%Ag (m/m). VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria. Campos do Jordão - SP, 2012.
2. SILVA, R. A. G.; GAMA, S.; PAGANOTTI, A.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; SANTOS, C. M. A. Effect of slow cooling on the phase transitions of a CuAlMnAg alloy. VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria. Campos do Jordão - SP, 2012.
3. CARVALHO, T. M.; ADORNO, A. T.; SANTOS, C. M. A.; MAGDALENA, A. G.; SILVA, R. A. G. Efeito de adições de Ag nas transições de fase da liga Cu-9%Al-6%Mn. VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria. Campos do Jordão - SP, 2012.
4. MAGDALENA, A. G.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; SANTOS, C. M. A.; VELLO, T. P.; SILVA, R. A. G. Estudo do comportamento térmico da liga Cu-9%Al-3%Ag com adições de Mn. VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria. Campos do Jordão - SP, 2012.
5. SANTOS, C. M. A.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G.; SILVA, R. A. G. Estudo do comportamento térmico da liga Cu-9%Al-6%Mn com adições de Ag. V Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas. Universidade de São Paulo. São Carlos - SP, 2011.

6. SANTOS, C. M. A.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G.; SILVA, R. A. G. Kinetics of the Cu₂AlMn phase formation in the Cu-9% Al alloy with Ag and Mn additions. X Brazilian MRS Meeting. Gramado - RS, 2011.
7. MAGDALENA, A. G.; ADORNO, A. T. ; CARVALHO, T. M.; SANTOS, C. M. A.; HARB, S. V.; SILVA, R. A. G. Phase transitions on continuous heating of the martensitic Cu-9wt.%Al-4wt.%Mn alloy with Ag additions. X Brazilian MRS Meeting. Gramado - RS, 2011.
8. CARVALHO, T. M.; ADORNO, A. T.; MAGDALENA, A. G.; SILVA, R. A. G.; SANTOS, C. M. A. β phase formation in the Cu-10wt.%Al alloy with Ag additions. X Brazilian MRS Meeting. Gramado - RS, 2011.
9. SILVA, R. A. G.; GAMA, Sergio; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G.; SANTOS, C. M. A. Phase transitions in the Cu-22.49at.%Al-10.01at%Mn-1.53at.%Ag alloy. X Brazilian MRS Meeting. Gramado - RS, 2011.
10. ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; SANTOS, C. M. A.; HARB, S. V.; MAGDALENA, A. G.; SILVA, R. A. G. Influência da concentração de Al na energia de ativação da reação eutetóide reversa em ligas de Cu-Al. Encontro de Física 2011. Foz do Iguaçu - PR, 2011.
11. ADORNO, A. T.; MAGDALENA, A. G.; CARVALHO, T. M.; SANTOS, C. M. A.; VIEIRA, L. H.; SILVA, R. A. G. Effect of Ag addition on phase transformations of the Cu-9%Al-6%Mn. 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Florianópolis - SC, 2011.
12. SANTOS, C. M. A.; MACHADO, E. S.; SILVA, R. A. G. Avaliação do Conceito de Eletronegatividade em Livros Didáticos de Química do Ensino Médio. 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia - SP, 2010.
13. SANTOS, C. M. A.; SANTOS, J. T. M.; MELLO, H.; ECHEVARRIA, A. Obtenção de Derivados Nitrogenados a partir do Ácido Ursólico. 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia - SP, 2010.
14. SANTOS, C. M. A.; MELLO, H. Obtenção de Derivados Nitrogenados a partir do Ácido Ursólico. 20^o Encontro de Iniciação Científica da Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão - SE, 2010.
15. SANTOS, C. M. A.; ALMEIDA, D. C.; OLIVEIRA, D. X ; MACHADO, E. S.; WARTHA, E. J.; SILVA, R. A. G. Sólido, líquido, gasoso: fases ou estados físicos?. II Encontro Estadual de Química. Itabaiana - SE, 2010.

16. SANTOS, C. M. A.; MELLO, H. Obtenção de derivados nitrogenados a partir do ácido úrsólico isolado da *Ixora Coccinea*. 19º Encontro de Iniciação Científica e 5º de Pós-Graduação. São Cristóvão - SE, 2009.
17. DANTAS, P. F. C.; SANTOS, C. M. A.; MELLO, H.; MOTA, K. S. Investigação da Utilização de Formas Alternativas no Tratamento de Diabetes Mellitus no Agreste Sergipano. I Encontro Estadual de Química. Itabaiana - SE, 2009.
18. SANTOS, C. M. A.; MELLO, H. Obtenção de Derivados Nitrogenados a partir do ácido ursólico isolado da *Ixora Coccinea*. I Encontro Estadual de Química. Itabaiana - SE, 2009.
19. SANTOS, C. M. A.; MELLO, H. Obtenção de Derivados Nitrogenados a partir do ácido ursólico isolado da *Ixora Coccinea*. 18º Encontro de Iniciação Científica e 4º de Pós-Graduação. São Cristóvão - SE, 2008.
20. SANTOS, C. M. A.; MOTA, K. S.; MACHADO, L.B. Investigação da Utilização de formas alternativas no tratamento de Diabetes *mellitus* na cidade de Itabaiana - SE. XXVII Encontro Nacional dos Estudantes de Química. Fortaleza-CE, 2008.
21. SANTOS, C. M. A.; LOPES, E. T.; MELLO, H. Cromatografia simples aplicada ao ensino-médio: uma experiência em nível de graduação. XV Encontro Centro-Oeste de Debates sobre o Ensino de Química e III Semana de Química. Dourados - MS, 2007.
22. ROCHA, C. P. S.; SANTOS, C. M. A.; MELLO, H. Extrato das Flores Coloridas da *Ixora Coccinea* como indicador natural de PH. XV Encontro Centro-Oeste de Debates sobre o Ensino de Química e III Semana de Química. Dourados - MS, 2007.

Dedico...

*...ao meu falecido pai, José Arnaldo dos Santos, por seus ensinamentos,
incentivo e dedicação incondicional, os quais foram fundamentais
na formação dos alicerces da minha vida.*

Agradecimentos...

- a Deus que sempre está ao meu lado em todos os momentos.
- ao meu pai, José Arnaldo, pela oportunidade e incentivo aos estudos.
- ao prof. Dr. Antonio Tallarico Vicente Adorno pela orientação, amizade e convivência durante o tempo de trabalho.
- ao prof. Dr. Ricardo Alexandre Galdino da Silva pela colaboração, amizade e convivência durante o tempo de trabalho.
- ao grupo de Materiais Metálicos pelo auxílio, amizade e convivência.
- aos funcionários do Departamento de Físico-Química pela convivência.
- aos funcionários do Instituto de Química-UNESP/Campus de Araraquara pela convivência.
- em especial a todos os professores que contribuíram para a minha formação.
- aos meus amigos, especialmente à Jackson Trindade, Bruno Schaustz e Nerilson Marques, pela paciência, conselhos, cuidados e momentos de descontração.
- à Capes e ao Programa de Pós-Graduação IQ/UNESP pela bolsa concedida.

Resumo

Neste trabalho a cinética de decomposição da fase martensítica nas ligas Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag, Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag, Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag e Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag foi estudada usando calorimetria exploratória diferencial (DSC), difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise por dispersão de energias de raios X (EDXS) e medidas de variação da microdureza com a temperatura de têmpera e o tempo de envelhecimento. O estudo cinético foi realizado a partir da aplicação de métodos isotérmico e não-isotérmico. Para o estudo cinético realizado sob condição não-isotérmica foram obtidas curvas DSC em quatro razões de aquecimento diferentes para obter os valores de E_a pelo método de Kissinger, considerando o pico endotérmico em torno de 380 °C o qual corresponde as reações $\beta' \rightarrow \beta_1$ e $\beta_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2 + T_3$. Para o estudo da cinética isotérmica foram realizadas medidas de microdureza com o tempo de envelhecimento em quatro temperaturas diferentes. A partir das curvas microdureza com o tempo de envelhecimento foi possível obter os parâmetros cinéticos (n , k e E_a), utilizando-se as equações de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) e Arrhenius. Resultados obtidos por difratometria de raios X permitiram verificar que durante o processo de envelhecimento ocorre a reação de decomposição parcial da fase martensítica, como também, as reações associadas com a precipitação de fase α e formação da fase α_2 . Análise dos valores de E_a obtidos para as ligas referidas pelos diferentes métodos mostrou que durante o aquecimento contínuo a reação de decomposição da fase martensítica deve ser perturbada principalmente pela presença de Ag enquanto que os valores de E_a obtidos pelo método isotérmico mostraram que este processo é principalmente influenciado pela presença de Mn. As adições de Ag devem estar deslocando a concentração de equilíbrio do sistema para teores mais elevados de Al, facilitando a formação da fase γ_2 e diminuindo a energia de ativação, enquanto as adições de Mn devem estar aumentando a estabilidade da fase martensítica dificultando a sua decomposição.

Palavras-chave: ligas de Cu-Al-Mn-Ag; decomposição da fase martensítica; cinética isotérmica; cinética não-isotérmica.

Abstract

In this work, the kinetics of martensitic phase decomposition in the Cu-9wt.%Al-6wt.%Mn-4wt.%Ag, Cu-9wt.%Al-6wt.%Mn-5wt.%Ag, Cu-9wt.%Al-8wt.%Mn-4wt.%Ag e Cu-9wt.%Al-8wt.%Mn-5wt.%Ag was studied using differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDXS) and microhardness changes measurements with temperature and time. Kinetic data were obtained using isothermal and non-isothermal methods. The Kissinger method was used for non-isothermal analysis, and values of the activation energy were calculated considering the DSC curves obtained in four different heating rates and the endothermic peak at about 380 °C, which corresponds to the $\beta' \rightarrow \beta_1$ and $\beta_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2 + T_3$ reactions. The isothermal ageing kinetics was studied considering four different ageing temperatures and the kinetic parameters n , k and E_a were obtained using the Johnson-Mehl-Avrami (JMA) and the Arrhenius equations. Results from X-ray diffraction showed that partial martensitic phase decomposition occurs during ageing, together with α phase precipitation and α_2 phase formation reactions. The activation energy values obtained from different methods indicated that during continuous heating the martensitic phase decomposition reaction is disturbed mainly by the presence of Ag, while in isothermal conditions this process is influenced by the presence of Mn. Ag additions shift the equilibrium concentration to higher Al values, enhancing the γ_2 phase formation and decreasing the activation energy value, while Mn additions increase the stability of the martensitic phase, thus disturbing its decomposition.

Keywords: Cu-Al-Mn-Ag alloys; martensitic phase decomposition; isothermal ageing kinetics; non-isothermal kinetics.

Índice

1. Introdução e revisão bibliográfica	14
1.1. Ligas metálicas e suas transformações de fase	14
1.2. Transformações difusivas	15
1.2.1. Estudo da cinética de transformações difusivas	16
1.2.1.1. Análise cinética sob condição isotérmica	16
1.2.1.2. Análise cinética sob condição não-isotérmica	17
1.3. Transformação martensítica	19
1.4. Transformações de fase nos sistemas Cu-Al, Cu-Al-Mn e Cu-Al-Ag	21
2. Objetivos	25
2.1. Objetivo principal	25
2.2. Objetivos específicos	25
3. Materiais e métodos	26

4. Resultados e discussão	29
4.1. Identificação e caracterização das fases estáveis das ligas	29
4.1.1. Estudo do comportamento térmico das ligas inicialmente submetidas a recozimento prolongado	29
4.1.2. Estudo da variação isocrônica da microdureza com a temperatura de têmpera para as ligas inicialmente recozidas	33
4.2. Identificação e caracterização das fases metaestáveis das ligas	39
4.2.1. Estudo do comportamento térmico das ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 °C	39
4.2.2. Estudo da variação isocrônica da microdureza com a temperatura de têmpera para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 °C	46
4.3. Estudo da cinética de decomposição da fase martensítica utilizando um modelo não-isotérmico	48
4.4. Estudo da cinética de decomposição da fase martensítica utilizando um modelo isotérmico	52

5. Conclusões	66
Referências	67

1. Introdução e revisão bibliográfica

1.1. Ligas metálicas e suas transformações de fase

Ligas metálicas consistem em sistemas materiais formados por dois ou mais componentes, onde o componente em maior quantidade é denominado solvente e os elementos adicionados ao solvente, que podem ser metais ou não-metais, são denominados solutos ou elementos de liga. Se, no estado sólido, os átomos do soluto e do solvente se arranjam no espaço formando uma rede cristalina, eles constituem uma solução sólida, que caracteriza uma fase. Quando a liga é solidificada, os átomos do soluto e do solvente devem arranjar-se na forma de estruturas cristalinas que levam a um estado termodinâmico mais estável apresentando, portanto, menor energia de Gibbs. A estrutura final pode ser constituída por uma ou mais fases, dependendo das características dos átomos que compõem a liga. Considerando-se, por exemplo, uma liga composta de dois elementos, se os átomos do soluto e do solvente são semelhantes do ponto de vista eletrônico, apresentando raios próximos e mesma estrutura cristalina, a energia interna do sistema material não se altera sensivelmente com a constituição da liga, e a estrutura tende a se apresentar como uma solução única compostas de dois átomos distribuídos aleatoriamente. Se, no entanto, os átomos de soluto e solvente apresentarem tendência de se atrair mutuamente, a energia interna pode diminuir com a formação de um arranjo espacial particular entre eles podendo haver a formação de compostos intermetálicos, quando os átomos do soluto e solvente interagem formando certa quantidade de ligações iônicas[1].

A formação de uma solução sólida depende da solubilidade dos elementos que compõem a liga na estrutura cristalina que caracteriza a solução. Assim, por exemplo, em uma liga com dois componentes em que a solubilidade do soluto na rede cristalina do solvente decresce com a temperatura, pode haver a possibilidade de manutenção de uma única solução a temperaturas mais elevadas e, à medida que a temperatura cai, pode acontecer, a partir de um determinado valor de temperatura, que o teor de soluto na liga ultrapasse o limite de solubilidade do mesmo na rede cristalina do solvente, provocando assim a formação de precipitados compostos por átomos do soluto. Este processo é conhecido como reação de precipitação. Outro tipo de transformação de fase que pode ocorrer em ligas metálicas é a transformação polimórfica. Este tipo de transição é caracterizada por uma mudança no arranjo espacial dos átomos ou moléculas que compõem o material. Isto afeta todos os átomos da liga e tem uma importância muito grande para a microestrutura do material[1].

Em todas as transformações 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[2].

1.2. Transformações difusivas

Sabe-se que, no estado sólido, os átomos apresentam movimentos de vibração em torno das suas posições de equilíbrio e que esta oscilação aumenta com a elevação da temperatura. São esses movimentos de vibração dos átomos termicamente ativados que permitem a difusão atômica[1]. A facilidade com que os átomos de um determinado elemento se movem na rede cristalina de outro elemento é indicada por um parâmetro importante denominado coeficiente de difusão (D). Uma vez que a difusão depende do movimento de vibração dos átomos, cuja amplitude aumenta com a temperatura, o coeficiente de difusão é fortemente afetado por esta. Para se movimentar de uma posição a outra, o átomo deve adquirir, através de colisões com seus vizinhos, uma quantidade de energia equivalente a Q , chamada de energia de ativação para a difusão. A capacidade dos átomos se difundirem deriva diretamente do fato de que, em qualquer temperatura finita eles possuem uma energia cinética térmica, cujo valor médio é $k_B T$ por átomo, onde k_B é a constante de Boltzmann. Resultados da Mecânica Estatística mostram que a probabilidade de um átomo adquirir esta energia é proporcional a $\exp(-Q/k_B T)$, conhecido como fator de Boltzmann, o que indica de maneira evidente que a velocidade de difusão atômica em qualquer material deve ser fortemente dependente da temperatura. Essas velocidades são expressas em termos do coeficiente de difusão. Foi constatado experimentalmente que este varia exponencialmente com a temperatura, esta dependência pode ser representada pela equação:

$$D = D_0 \exp(-Q/k_B T) \quad (1)$$

onde D_0 e Q são constantes específicas para cada sistema considerado e que podem ser determinadas experimentalmente[3].

1.2.1. Estudo da cinética de transformações difusivas

No estudo cinético de transformações de fase no estado sólido não é possível determinar diretamente a quantidade de fase produto formada. Assim, a alternativa encontrada é utilizar métodos indiretos. Este estudo pode ser realizado considerando a existência de uma relação linear entre o valor de uma propriedade física observada, por exemplo: dureza, entalpia ou resistividade elétrica, e a fração transformada de um dos componentes. A fração transformada (y) pode ser definida como:

$$y = \frac{[P(t) - P_0]}{[P_\infty - P_0]} \quad (2)$$

onde P_0 e P_∞ representam, respectivamente, ao valor da propriedade no início e no final da transformação. Em geral, os estados de referência P_0 e P_∞ são dependentes da temperatura. A diferença $P_\infty - P_0$ pode ser tomada como aproximadamente constante no intervalo de temperaturas considerado experimentalmente[4,5]. A cinética de transformação de fase de um sólido pode ser estudada sob condições isotérmica e não-isotérmica.

1.2.1.1. Análise cinética sob condição isotérmica

Os sistemas heterogêneos consistem de uma mistura de fases e as transformações nesses sistemas ocorrem pelo crescimento de uma ou mais fases à custa das outras. Em geral, cada fase não é observada como uma entidade única, mas como uma dispersão de domínios menores. A transformação envolve a formação de novos domínios do produto, o que é chamado de nucleação, e o avanço dos contornos da fase, chamado de crescimento. A velocidade de uma transformação como essa, depende da velocidade de nucleação, da velocidade de crescimento dos domínios individuais e do efeito da interferência entre domínios vizinhos, por contato direto e também por competição de longo alcance pelos átomos do soluto[6].

Em um processo isotérmico, a velocidade de transformação dy/dt , de modo geral, pode ser representada por:

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

A constante de velocidade é definida pela equação de Arrhenius:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

onde E_a é a energia de ativação para o processo e R é a constante dos gases. Assim, a equação (3), pode ser reescrita como:

$$\frac{dy}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(y) \quad (5)$$

Dentre as equações mais utilizadas para descrever processos isotérmicos, encontram-se as equações de Jonhson-Mehl-Avrami (JMA) e de Austin-Rickett (AR), mostradas abaixo:

$$(JMA) \quad \frac{dy}{dt} = kn(1-y)(kt)^{n-1} \quad (6)$$

$$(AR) \quad \frac{dy}{dt} = kn(1-y)^2(kt)^{n-1} \quad (7)$$

onde k é a constante de velocidade dependente da temperatura, t é o tempo e n é um parâmetro que depende do mecanismo de nucleação e do processo de crescimento[7]. 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[8].

1.2.1.2. Análise cinética sob condição não-isotérmica

Estudos cinéticos não-isotérmicos consistem na medida da variação de uma propriedade do sistema em função da temperatura. Neste caso, a fração transformada (y) pode

ser obtida a partir de curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC)[9]. E assim, y pode ser expressa em função da variação de entalpia associada ao processo:

$$y = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H} \leftrightarrow \frac{dy}{dt} = \frac{1}{\Delta H} \frac{dH}{dt} \quad (8)$$

onde $\Delta H(t)$ e ΔH são, respectivamente, as integrais parciais e totais do sinal medido.

Sob condições não-isotérmicas, o comportamento cinético de um sistema pode ser, de maneira geral, descrito pela equação:

$$\beta \frac{dy}{dT} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(y) \quad (9)$$

onde β representa a taxa de variação de temperatura (T) em função do tempo (t)[5].

Dentre os principais métodos utilizados para determinar o valor da energia de ativação de reações em sólidos, encontra-se o método de Kissinger[10,11]. Este supõe que, se a relação $\frac{dy}{dt} = \left(\frac{dy}{dT}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right) = \left(\frac{dy}{dT}\right)\beta$ fosse verdadeira, para um processo com $f(y) = (1-y)^n$, a equação (5) pode ser reescrita como:

$$\frac{dy}{dT} = \frac{A}{\beta} (1-y)^n e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (10)$$

Derivando-se a equação (10) em relação à temperatura, se tem:

$$\frac{d^2y}{dT^2} = \frac{dy}{dT} \left[\frac{E_a}{RT^2} - \frac{dy}{dT} \frac{n}{(1-y)} \right] \quad (11)$$

A velocidade máxima da reação ocorre em T_m que corresponde à temperatura na qual ocorre o pico máximo de deflexão. Quando a velocidade é máxima, $d^2y/dT^2=0$. Para tanto, o termo entre colchetes deve ser considerado igual a zero, e assim:

$$\frac{E_a}{RT_m^2} = \left(\frac{dy}{dT} \right)_m \frac{n}{(1-y_m)} \quad (12)$$

A equação (12) sugere que é possível calcular a energia de ativação da reação se forem conhecidos os valores de n , T_m , $(dy/dT)_m$ e y_m .

Combinando e rearranjando-se as equações (10) e (12), se tem que:

$$\left(\frac{A}{\beta} \right) n (1-y_m)^{n-1} e^{-\frac{E_a}{RT}} = \frac{E_a}{RT_m^2} \quad (13)$$

Para o caso em que β é constante, Kissinger observou que o produto $n(1-y_m)^{n-1}$ é independente de β , como também, que seu valor é muito próximo da unidade. E assim, a equação (13) pode ser simplificada:

$$\left(\frac{A}{\beta} \right) e^{-\frac{E_a}{RT}} = \frac{E_a}{RT_m^2} \quad (14)$$

Aplicando o logaritmo natural e diferenciando (14) em função da temperatura, Kissinger obteve a relação (15):

$$\frac{d \left(\ln \frac{\beta}{T_m^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T_m} \right)} = - \frac{E_a}{R} \quad (15)$$

Desta forma, o método de Kissinger, permite determinar o valor de E_a , de uma reação, a partir da inclinação do gráfico de $\ln(\beta/T_m^2)$ versus $1/T_m$ para uma série de experimentos com diferentes velocidades de aquecimento[11].

1.3. Transformação martensítica

A transformação martensítica, ao contrário das outras transformações de fase no estado sólido, não é baseada no processo de nucleação e crescimento de uma nova fase no interior da fase existente. Nesta transformação, uma nova fase, com estrutura cristalina

diferente, surge a partir da fase existente, mantendo a mesma composição química, e ocorre quando a velocidade de resfriamento é elevada o suficiente para impedir os movimentos atômicos de difusão. Durante esta transformação não há uma mistura de átomos e, portanto, uma configuração termodinâmica mais estável que a da fase matriz não pode ser alcançada.

Considera-se que a transição martensítica ocorra por cisalhamento de volumes discretos do material, com milhares de átomos realizando um movimento simultâneo com uma velocidade da ordem de grandeza da velocidade do som. Como esta transformação não depende da difusão atômica, ela não é ativada termicamente e, portanto, energia de ativação para este tipo de reação não pode ser medida[1].

As reações martensíticas formam uma classe especial de transições de fase e suas principais características, além daquelas já citadas acima, são:

(1) *Independência 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.

(2) *Dependência da temperatura*: a fração transformada é característica da temperatura e a velocidade da reação é muito rápida e independente da temperatura. A transformação começa espontaneamente no resfriamento da amostra quando a temperatura M_s é atingida, e à medida que a temperatura diminui mais material é transformado até a temperatura M_f ser atingida e a reação ser completada.

(3) *Reversibilidade da transformação*: as reações martensíticas são reversíveis, uma vez que, sua configuração original pode ser repetidamente obtida. Um monocrystal 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 monocrystal 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 repetidas, as placas (monocristais) que são formadas no resfriamento têm o mesmo tamanho e forma, e aparecem nas mesmas regiões do cristal fase da matriz.

(4) *Composição, volume atômico e forma da nova fase*: em uma reação martensítica, cada cristal transforma-se em um novo cristal de mesma composição química. Variações de volume são frequentes, embora não invariavelmente, pequenas e, em alguns casos, são zero, dentro dos limites do erro experimental. A fase martensítica geralmente se apresenta na forma de 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

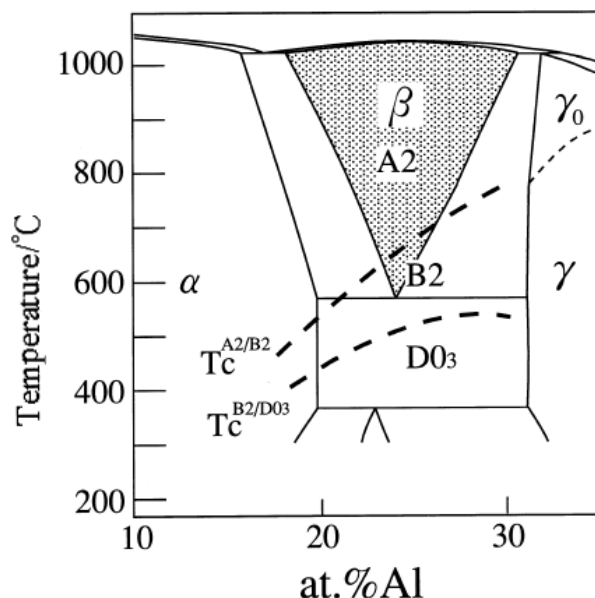
transformações simples, nas quais placas de lados paralelos são formadas. Essas placas são orientadas em relação à rede da matriz; o plano da rede no qual elas são formadas é conhecido como plano de hábito. Em algumas transformações também é possível, como mencionado acima, transformar um monocristal 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.

(5) *Relações de orientações*: nas transformações martensíticas há sempre uma relação definida entre a orientação da estrutura da matriz e aquela da nova fase. A partir do plano de hábito é possível encontrar todas as variantes cristalograficamente equivalentes desta relação, sob condições adequadas. Uma placa simples de martensita pode ser um monocristal ou pode conter duas orientações “gêmeas”. Em último caso, as orientações das placas gêmeas em relação à matriz não são necessariamente equivalentes[2].

1.4. Transformações de fase nos sistemas Cu-Al, Cu-Al-Mn e Cu-Al-Ag

No sistema Cu-Al, a fase β desordenada, com estrutura do tipo A2, é estável no intervalo de composições entre 9 e 14(m/m)%Al (20 e 30at.%Al), em temperaturas acima de 560 °C. Durante o resfriamento rápido, processo denominado têmpera, esta fase passa por uma transição ordem-desordem em dois estágios: β (A2 Cu-desordenada bcc) $\rightarrow$ β_2 (B2-CuAl) $\rightarrow$ β_1 (DO₃ - Cu₃Al)[12,13] (Fig. 1 e 3). Em meio a este processo, a fase β metaestável ordena e, para certas composições, a temperaturas mais baixas, passa por uma transformação martensítica. Nos últimos anos esta fase tem recebido uma atenção especial devido ser responsável pelas propriedades do efeito memória de forma, o que confere uma considerável importância tecnológica a estes sistemas[14]. Este efeito baseia-se no fato de que, a fase β metaestável, através do processo de têmpera, transforma-se em fase martensítica. Esta fase após sofrer um processo de deformação assume uma nova forma geométrica e quando submetida ao aquecimento transforma-se novamente em fase β , com a recuperação da forma original do sistema[15].

Figura 1. Diagrama de fases do sistema Cu-Al mostrando as temperaturas das transições ordem-desordem A2-B2-DO₃[12].



Fonte: KAINUMA, K. et al. (1996).

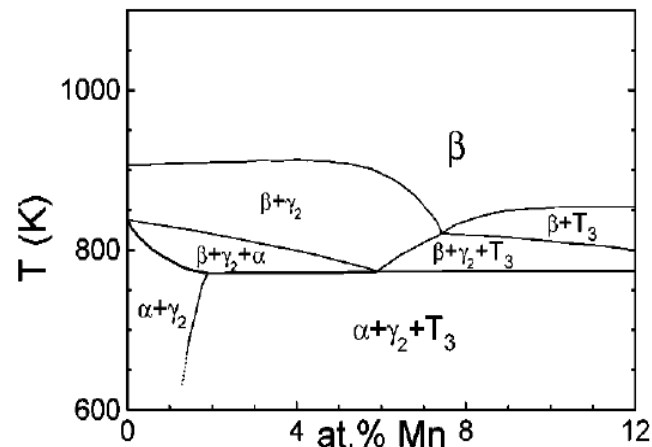
O sistema Cu-Al-Mn, quando comparado com outras ligas a base de Cu, apresenta algumas propriedades importantes: (1) a presença do Mn aumenta a estabilidade da fase β em relação à decomposição difusional e retarda esta decomposição quando a fase β torna-se metaestável; (2) ligas Cu-Al-Mn possuem propriedades magnéticas de ordenamento com características específicas que dependem da composição da liga e da estrutura cristalográfica da fase β [14].

O diagrama de equilíbrio de fases para estas ligas (Fig. 2) mostra que, para composições próximas da linha de composição atômica representada por $\text{Cu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Al}$, em que x representa a fração entre o número de átomos de Mn e o número de átomos de Al presentes, a fase β desordenada é a fase de equilíbrio em temperaturas elevadas. Em temperaturas abaixo de 400 °C, a fase β é metaestável e se decompõe. As fases estáveis correspondentes a esta região são: α -Cu, T_3 - $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{Al}$, γ_2 - Cu_9Al_4 e β -Mn[14].

No sistema Cu-Al-Mn, quando a fase β (A2) de alta temperatura é retida durante o resfriamento rápido, ela também passa por uma transição ordem-desordem em dois estágios: β (A2) $\rightarrow$ β_2 (B2) $\rightarrow$ β_1 (DO₃) ou β_3 (L2₁) (Fig. 3), em que β_1 e β_3 , correspondem, respectivamente, às fases $(\text{Cu,Mn})_3\text{Al}$ e Cu_2MnAl . Um estudo a respeito destes dois tipos de estruturas de fase ordenada, a partir de microscopia eletrônica de transmissão e dados de

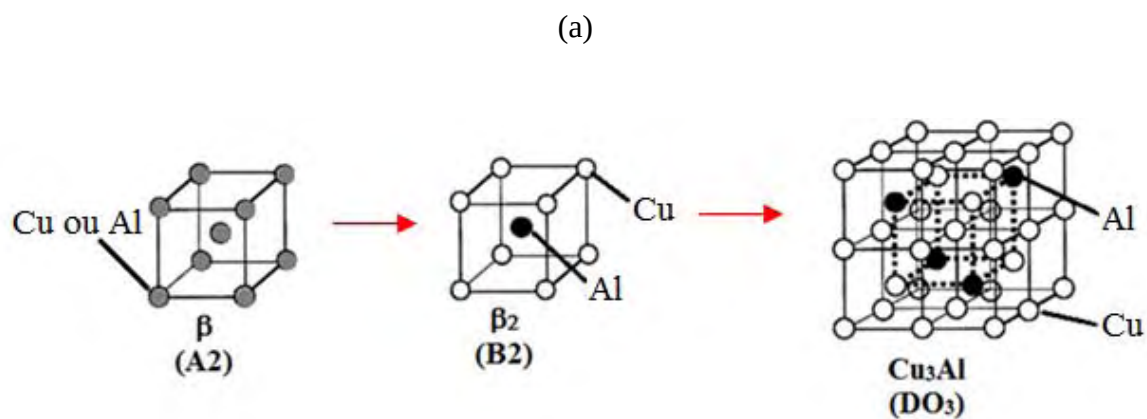
difração de elétrons, mostrou que o ordenamento DO_3 existe para baixas concentrações de Mn enquanto que o ordenamento $L2_1$ existe para elevados teores de Mn, como mostrado na Fig. 4[13].

Figura 2. Diagrama de equilíbrio para o sistema Cu-Al-Mn ao longo da linha de composição $Cu_3Al \rightarrow Mn$ [14].

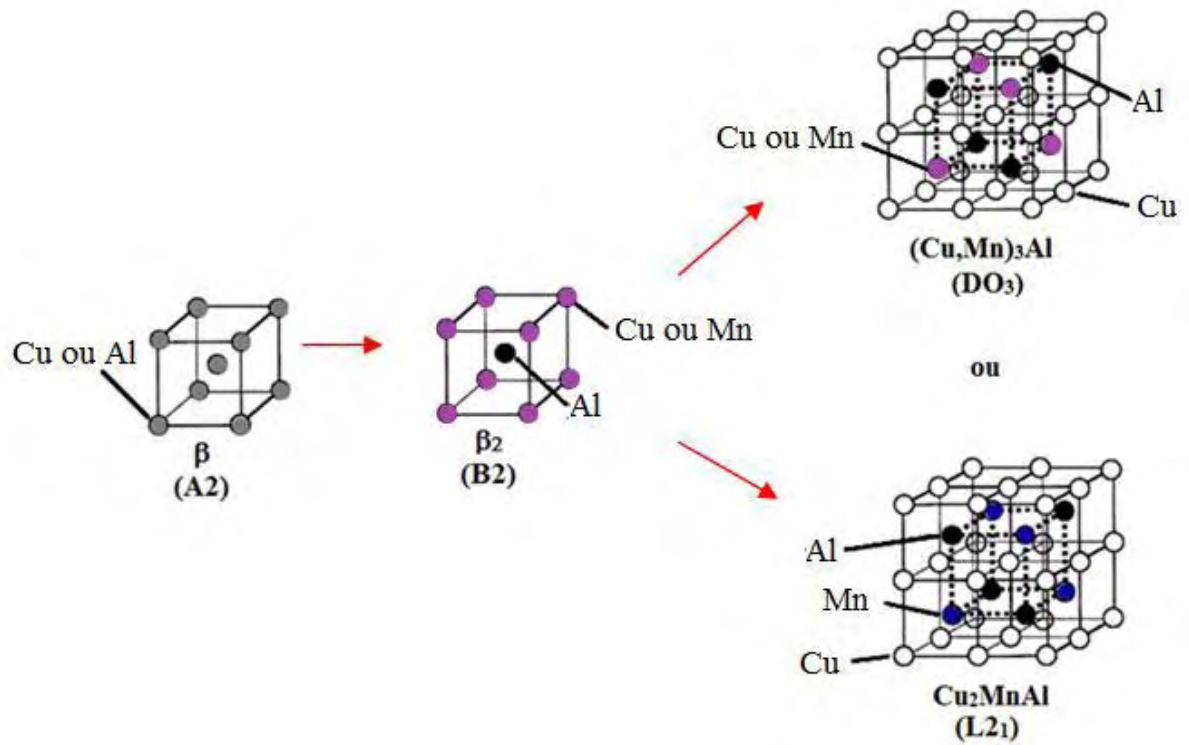


Fonte: OBRADÓ, E. et al. (1998).

Figura 3. Representação esquemática mostrando a sequência de ordenamentos para os sistemas: (a) Cu-Al e (b) Cu-Al-Mn[12,13,15].

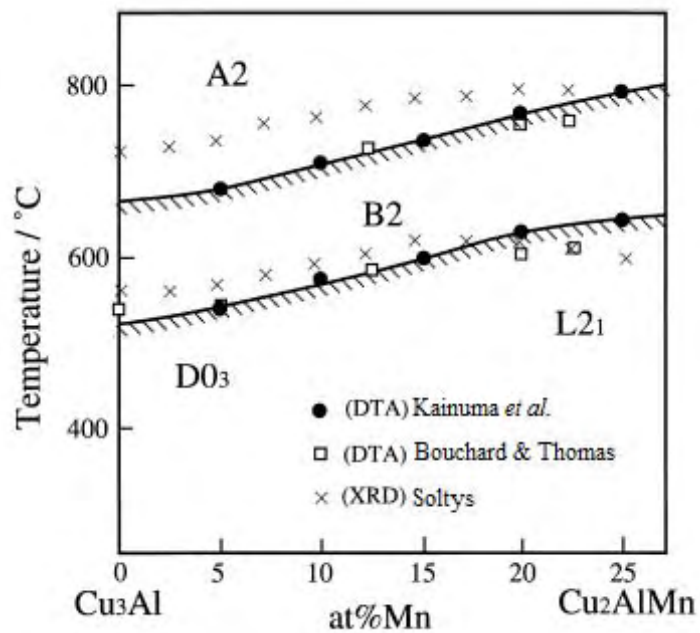


(b)



Fonte: KAINUMA, K. et al. (1998), adaptado pela Autora.

Figura 4. Diagrama de fase mostrando os ordenamentos da fase β no sistema Cu-Al-Mn[13].



Fonte: KAINUMA, K. et al. (1998).

O sistema Cu-Al-Mn, assim como a base binária Cu-Al, é muito sensível às variações na composição e tratamento térmico. A adição de um quarto elemento a esse sistema de ligas pode alterar as propriedades desse sistema. Não existem relatos na literatura sobre ensaios em ligas de Cu-Al-Mn-Ag, mas muitos trabalhos foram desenvolvidos para ligas do sistema Cu-Al-Ag. Os resultados divulgados mostram que as adições de Ag às ligas do sistema Cu-Al não alteram a sequência de transformações estáveis, mas alteram o limite de estabilidade de algumas fases[16]. Sendo assim, os intervalos de estabilidade das transformações de fase previstas para o sistema quaternário Cu-Al-Mn-Ag devem ser diferentes daqueles observados para os sistemas ternários Cu-Al-Ag e Cu-Al-Mn.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Principal

Estudar a cinética da reação de decomposição da fase martensítica nas seguintes ligas: Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag, Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag, Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag e Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag.

2.2. Objetivos específicos

- a) Estudar o comportamento térmico das ligas Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag, Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag, Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag e Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag (m/m), em amostras inicialmente submetidas a um recozimento prolongado e também em amostras inicialmente submetidas à têmpera;
- b) Identificar e caracterizar as fases presentes nas diversas temperaturas;
- c) Estudar a influência das concentrações de Ag e Mn na reação de decomposição da fase martensítica em ligas do sistema Cu-Al-Mn-Ag;
- d) Estudar a cinética de reação de decomposição da fase martensítica utilizando métodos cinéticos isotérmico e não-isotérmico.

3. Materiais e métodos

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

Figura 5. Forno a arco elétrico voltaico.



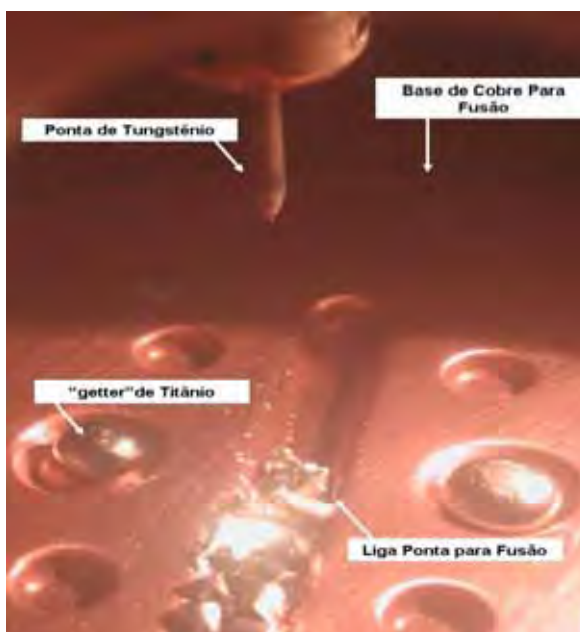
Fonte: Imagem fornecida pelo Laboratório de Materiais Amorfos e Nanocristalinos do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Foram utilizados como material de partida Cu com pureza 99,99%, Al 99,97%, Mn 99,95% e Ag 99,98%. Antes da fusão os materiais foram submetidos à pesagem em balança analítica com precisão de décimos de miligrama (0,1 mg). Os metais a serem fundidos foram colocados na base de cobre, refrigerada com água, por ordem de densidade, com os mais densos por cima, para melhor homogeneização da liga.

Antes do início da fusão das ligas, o arco foi aberto sobre uma liga de titânio, chamada de “getter” (Fig. 6), para que o oxigênio presente na atmosfera da câmara de fusão pudesse ser retido, na forma de óxido de titânio. Posteriormente, com uma bomba de vácuo, foi obtida uma pressão da ordem de 10^{-3} mbar no interior da câmara, e em seguida, acionou-se uma

bomba turbo molecular que produziu uma pressão da ordem de 10^{-5} mbar. Após esse procedimento, foi introduzido argônio até à pressão de 200 mbar, para se obter uma atmosfera não reativa e isenta de gases contaminantes. Esse processo denominado de “lavagem” foi repetido quatro vezes. Depois de concluída a “lavagem”, o argônio foi novamente introduzido na câmara até à pressão de 800 mbar, e foi dado início ao processo de fusão das ligas, o qual foi repetido quatro vezes para cada composição.

Figura 6. Base de cobre ou cadinho com o “getter” de Titânio.



Fonte: Imagem fornecida pelo Laboratório de Materiais Amorfos e Nanocristalinos do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Dos tarugos obtidos na fusão foram cortados discos com cerca de 2,0 mm de espessura, utilizando uma cortadeira de precisão Buehler Isomet. Essas amostras foram inicialmente submetidas a um recozimento por 120 horas a 850 °C, para homogeneização. Algumas dessas amostras recozidas foram submetidas a têmpera em água gelada a partir de 850 °C. Os tratamentos térmicos foram efetuados em um forno EDG 3P com controle de temperatura. As amostras foram em seguida polidas manualmente com lixas até a granulometria 1500 e depois polidas mecanicamente em um politriz Buheler Minimet 1000. Foi efetuado um ataque químico nas amostras, utilizando um reagente preparado com 2,0 g de CrO_3 , 5,0 mL de HNO_3 e 3,0 mL de água destilada[17].

O comportamento térmico das ligas foi estudado utilizando-se um equipamento DSC Q-20 da TA Instruments. A calibração dos pontos de temperatura e da entalpia foi efetuada com padrão de Índio e foi utilizado um cadinho de alumina com 5,5 mm de diâmetro e 2,7 mm de profundidade. A célula do DSC foi purgada com Nitrogênio a uma vazão de 50 mLmin⁻¹. A resistência térmica e a capacidade calorífica foram calibradas em razões de aquecimento entre 5,0 e 30 °Cmin⁻¹ no intervalo de temperaturas entre 30 e 600 °C. A aquisição dos dados foi realizada utilizando-se um microcomputador acoplado ao DSC e o tratamento dos dados foi feito utilizando o programa Universal Analysis da TA Instruments.

Para obtenção das medidas de variação isocrônica da microdureza, algumas amostras foram inicialmente submetidas a um recozimento prolongado e outras amostras foram inicialmente submetidas têmpera a partir de 850 °C em água gelada. Estes tratamentos térmicos consistiram em:

[a] recozimento: realizar um aquecimento controlado até 850 °C, com permanência nessa temperatura durante 120 horas e resfriamento controlado a uma taxa em torno de 1 °Cmin⁻¹. Este tratamento foi utilizado para permitir que todos os processos difusivos das ligas ocorram nos intervalos de tempo e de temperatura considerados, e a fase mais estável na temperatura ambiente seja obtida sem nenhuma fração relativa da fase de alta temperatura, além de aliviar as tensões da rede;

[b] têmpera: deixar as amostras na temperatura de 850 °C durante 1 hora e em seguida resfriá-las rapidamente em gelo fundente. De acordo com o diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al na temperatura de 850 °C, as ligas encontram-se na existência da fase β , e assim, o resfriamento rápido a partir desta temperatura resulta na transformação da fase β em fase martensítica.

Em seguida as amostras foram mantidas no forno durante 1 hora nas temperaturas entre 100 e 850 °C, caracterizando assim um processo isocrônico (tempo constante). As medidas de microdureza foram efetuadas em intervalos de temperatura de 50 °C e os valores da dureza correspondem á média de dez impressões. Foi utilizado um microdurômetro Buehler Micromet 2003.

Para o estudo da cinética isotérmica foi utilizado o tratamento térmico de envelhecimento, o qual consiste na passagem de um estado metaestável para um estado mais estável, variando o tempo e fixando a temperatura. Foram realizadas medidas de microdureza com o tempo de envelhecimento em quatro temperaturas diferentes, as quais foram selecionadas a partir do máximo obtido nas curvas isocrônicas para as amostras inicialmente submetidas a têmpera. A partir das curvas microdureza com o tempo de envelhecimento foi

possível obter os parâmetros cinéticos (n , k e E_a), utilizando-se as equações de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) e Arrhenius[7].

Para o estudo cinético realizado sob condições não-isotérmicas foram obtidas curvas DSC em quatro razões de aquecimento diferentes (5, 10, 20 e 30 °Cmin⁻¹), a partir das quais foi possível obter os valores de E_a a partir da aplicação do método de Kissinger[10] ao evento térmico de interesse.

As fases presentes nas ligas estudadas foram identificadas e caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) utilizando-se um difratômetro Siemens D5000 e radiação de cobre $K\alpha$ com $\lambda = 1,5418$ Å, por microscopia óptica utilizando-se um microscópio metalográfico Leica DMR, por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio XL30 FEG marca Philips, equipado com um sistema de análise de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDXS) Oxford, do Departamento de Engenharia de Materiais-DEMa, da Universidade Federal de São Carlos-UFSCar. É importante salientar que as análises de DRX apresentadas neste trabalho não foram realizadas *in situ* e, portanto, nas amostras submetidas a têmpera em gelo fundente a partir de temperaturas nas quais a fase β encontra-se presente, serão observadas raia correspondentes à fase martensítica e não raia referentes à fase β .

Considerando-se que na literatura não foram encontrados estudos referentes ao sistema quaternário Cu-Al-Mn-Ag, utilizou-se como referência, no estudo de identificação e caracterização das fases, o sistema binário Cu-Al e os sistemas ternários Cu-Al-Mn e Cu-Al-Ag.

4. Resultados e discussão

4.1. Identificação e caracterização das fases estáveis das ligas

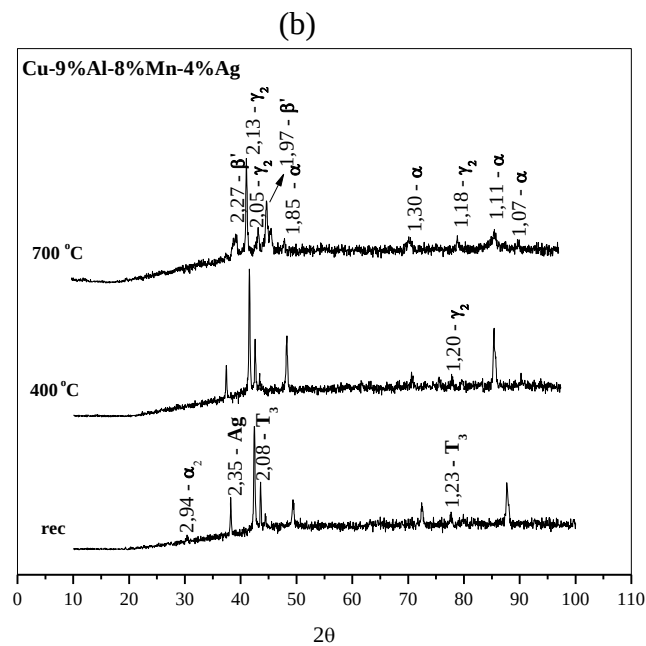
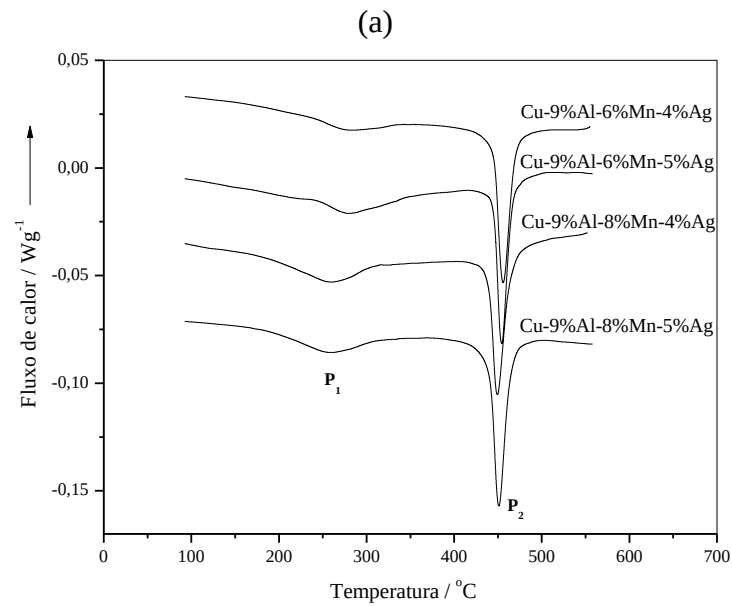
4.1.1. Estudo do comportamento térmico das ligas inicialmente submetidas a recozimento prolongado

A figura 7-a mostra as curvas DSC obtidas com razão de aquecimento igual a 10 °Cmin⁻¹ para as ligas Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag, Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag, Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag e Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag, em amostras inicialmente submetidas a recozimento prolongado. Na curva associada com a liga Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag dois eventos térmicos foram detectados. O primeiro evento térmico, em torno de 300 °C, deve estar associado ao

desordenamento da fase α_2 e a segunda endoterma, em torno de 500 °C, deve corresponder à formação da fase β -(Cu,Mn,Ag)₃Al, também representada por T₇, a partir fase Cu₃Mn₂Al, representada por T₃ [7, 12, 18]. Cabe salientar que a fase β não pode ser retida durante a têmpera no intervalo de composições das ligas aqui estudadas. Sendo assim, a fase martensítica (β') é formada a partir da β durante a têmpera e, conseqüentemente, detectada nos difratogramas de raios X em substituição a fase β , conforme mostrada na figura 8-b. Pode-se notar que as quatro ligas apresentam os mesmos eventos térmicos, o que parece indicar que a variação nas concentrações de Mn e Ag não introduz nenhum novo evento térmico para as ligas submetidas a recozimento prolongado.

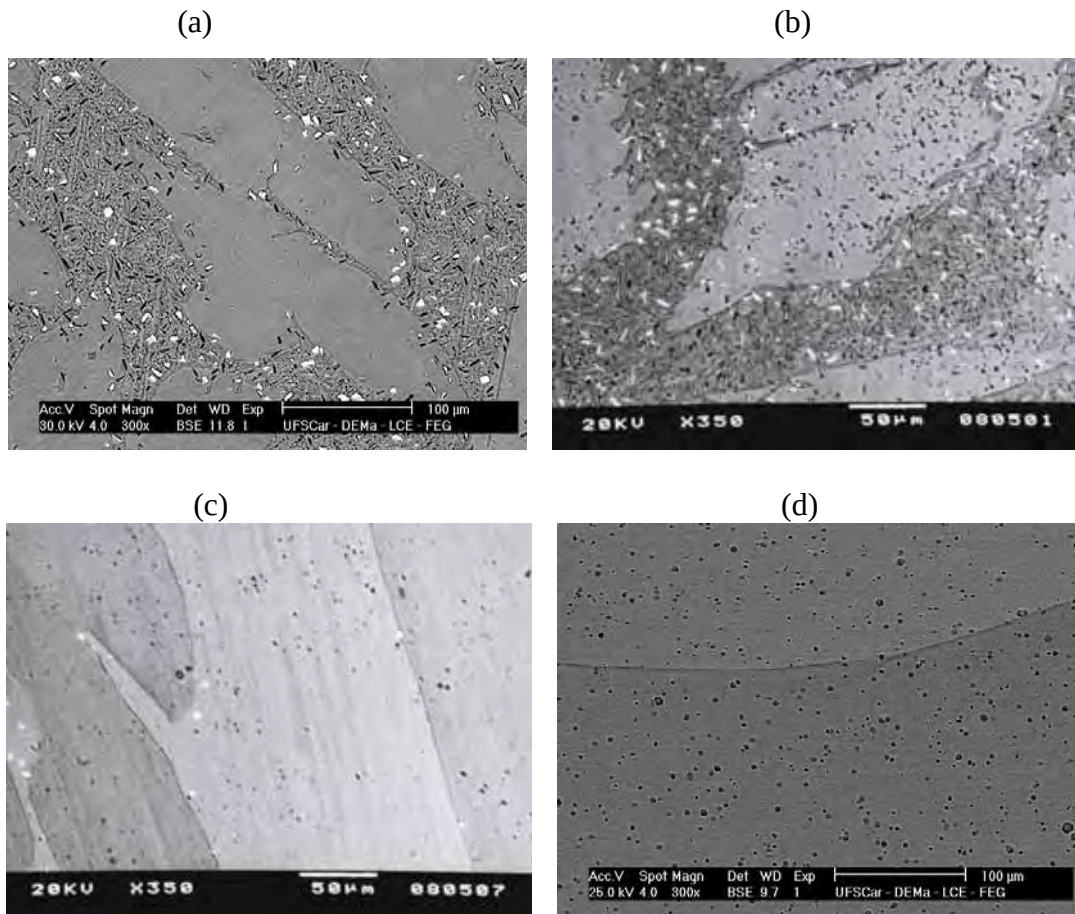
A figura 8 mostra as micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a liga Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag inicialmente submetida a recozimento prolongado (a) e, em seguida submetida a têmpera a 400 (b), 600 (c) e 700 °C (d). Na micrografia da fig. 8-a pode-se observar a presença de duas regiões distintas, uma região granular e uma região de contornos dos grãos. Os grãos correspondem à fase α -Cu e os contornos de grão às fases Cu₃Mn₂Al, γ_2 e α_2 . Também é possível verificar a presença de precipitados distribuídos preferencialmente nos contornos de grão da fase α -Cu. Com o aumento da temperatura para 400 °C, não são observadas mudanças significativas na microestrutura do material. A 600 °C pode-se notar uma microestrutura correspondente à fase martensítica com uma quantidade menor de precipitados distribuídos na matriz, enquanto que a 700 °C apenas a fase martensítica é verificada. A figura 9-a mostra uma imagem ampliada de um dos precipitados e a figura 9-b mostra um espectro de análise por dispersão de energias de raios X (EDXS). O espectro de EDXS demonstra que a composição relativa destes precipitados é majoritariamente devida aos átomos de Ag, com uma fração reduzida de Al, Mn e Cu. Além disso, as micrografias da figura 8 indicam que os precipitados ricos em Ag são totalmente dissolvidos no intervalo de temperaturas entre 600 e 700 °C, em amostras inicialmente submetidas a recozimento.

Figura 7. (a) Curvas DSC obtidas com razão de aquecimento igual a $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para amostras inicialmente recozidas obtidas. (b) Difratomogramas de raios X obtidos para a liga Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag a partir de têmpera em diferentes temperaturas.



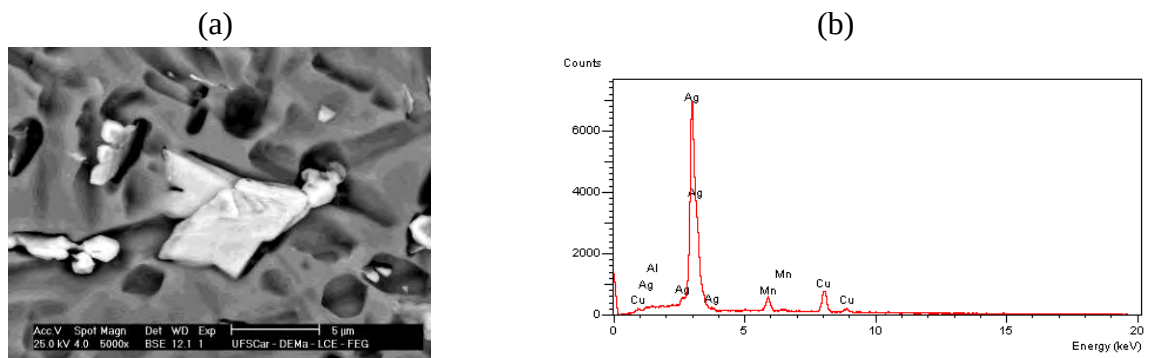
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 8. Micrografias eletrônica de varredura obtidas para a liga Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag inicialmente submetidas a recozimento prolongado (a) e depois submetidas a têmpera a partir de 400 °C (b), 600 °C (c) e 700 °C (d).



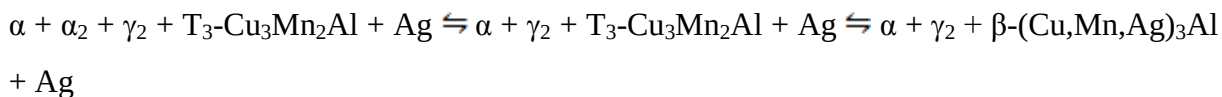
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 9. (a) Micrografia obtida para detalhe do precipitado na liga Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag submetida a têmpera a partir de 400 °C; (b) espectro de EDS obtido sobre o precipitado mostrado em (a).



Fonte: Elaborado pela Autora.

Dessa forma, amostras das ligas Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag, Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag, Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag e Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag, inicialmente recozidas, apresentam as mesmas fases e as mesmas transições de fase quando comparadas entre si. Nenhuma reação adicional foi verificada e a sequência das transformações detectadas é,



ou seja, até em torno de 300 °C as fases $\alpha + \alpha_2 + \gamma_2 + T_3\text{-Cu}_3\text{Mn}_2\text{Al} + \text{Ag}$ são estáveis, a partir desta temperatura as fases $\alpha + \gamma_2 + T_3\text{-Cu}_3\text{Mn}_2\text{Al} + \text{Ag}$ são dominantes e acima de 500 °C as fases $\alpha + \gamma_2 + \beta\text{-(Cu,Mn,Ag)}_3\text{Al} + \text{Ag}$ são estáveis, considerando o intervalo de temperaturas e composições estudados. Os precipitados de Ag são dissolvidos no intervalo de temperaturas entre 600 e 700 °C.

4.1.2. Estudo da variação isocrônica da microdureza com a temperatura de têmpera para as ligas inicialmente recozidas

A influência da variação das concentrações de Ag e Mn nas ligas de Cu-Al-Mn-Ag (m/m) também foi estudada a partir de medidas da variação da microdureza com a temperatura de têmpera. As figuras 10, 11, 12 e 13 mostram os gráficos de variação da microdureza com a temperatura de têmpera para as ligas inicialmente recozidas. Cada ponto desses gráficos corresponde à média aritmética de dez impressões realizadas nas regiões de grão e contornos de grão.

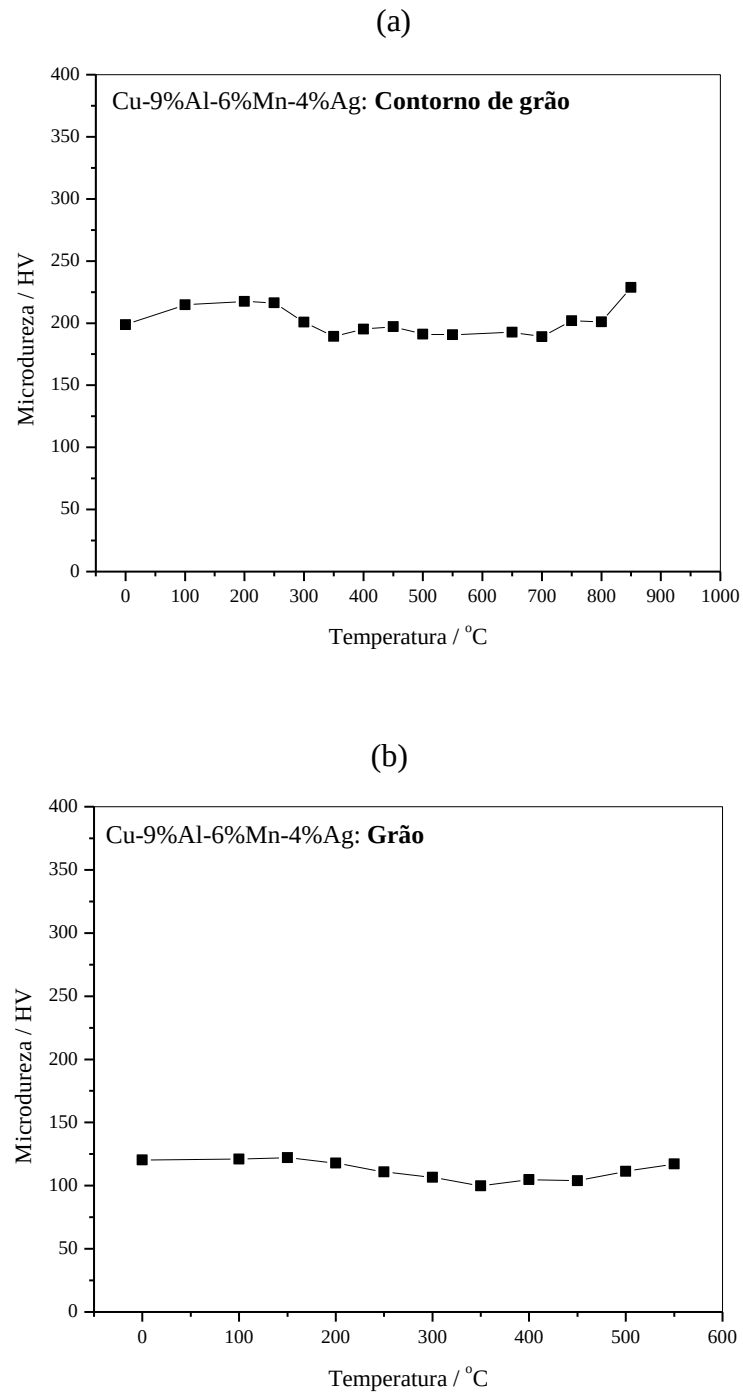
Nas curvas das figuras 10-13 é possível verificar um comportamento similar para todas as ligas, com variações nos valores de microdureza associadas com as temperaturas de transição detectadas nas curvas DSC da figura 7 em medidas realizadas nos contornos de grão. Considerando os gráficos relacionados com as medidas nesta região (Figs. 10-13), é possível verificar que inicialmente os valores de microdureza diminuem a partir de 300 °C e aumentam em torno de 500 °C. Essa diminuição em torno de 300 °C está associada com o desordenamento da fase α_2 , enquanto que o aumento nos valores da microdureza em torno de 500 °C deve estar relacionado à transição $\alpha + \gamma_2 + T_3\text{-Cu}_3\text{Mn}_2\text{Al} + \text{Ag} \rightleftharpoons \alpha + \gamma_2 + \beta\text{-(Cu,Mn,Ag)}_3\text{Al} + \text{Ag}$, conforme discutido nas curvas DSC da figura 7. A coincidência no comportamento das medidas de microdureza, realizadas nos contornos de grão, com as curvas

DSC obtidas para as amostras inicialmente submetidas a recozimento indicam que as modificações mais relevantes durante as transições de fase dessas ligas ocorrem principalmente nos contornos de grão.

As figuras 10-13 também mostram gráficos obtidos a partir de medidas realizadas no interior do grão. Os valores de microdureza obtidos no interior do grão da fase α -Cu diminuem com o aumento da temperatura. Isto deve estar associado à reação de formação da fase β e, conseqüentemente, da fase martensítica. Essa reação deve necessitar de uma fração relativa maior de Mn e Al para a formação da fase β nos contornos de grão, o que poderia diminuir a fração relativa desses elementos nos grãos da fase α -Cu e, em seguida, os valores de microdureza dos grãos com o aumento da temperatura. Esse comportamento pode estar relacionado com a formação dos precipitados de Ag. Quando as ligas são deixadas em temperaturas elevadas por certo intervalo de tempo (1 hora a 850 °C), os átomos de prata são em sua maioria dissolvidos na matriz da fase β de alta temperatura. Com a diminuição lenta da temperatura durante o processo de recozimento (1 °Cmin⁻¹ até temperatura ambiente), esses átomos se agregam e formam precipitados ricos em Ag. Considerando a elevada interação entre os átomos de Ag-Al e Ag-Mn, durante o processo de formação desses precipitados no resfriamento lento, átomos de Al e Mn que na ausência da prata ficariam solubilizados no grão da fase α são dissolvidos também nos precipitados de Ag. Portanto, em baixa temperatura a microestrutura das ligas deve consistir das fases já citas anteriormente nos contornos de grão, grão de fase α com fração reduzida de átomos de Al e Mn e precipitados de Ag com Al e Mn dissolvidos neles. Com o aumento da temperatura durante o processo isocrônico usado na obtenção dos gráficos das figuras 10-13, as transições das fases presentes nos contornos de grão ocorrem e, considerando que a interação entre os átomos Al e Mn dissolvidos no grão da fase α com os átomos de Cu são mais fracas que aquelas dos átomos de Al e Mn com os átomos de Ag nos precipitados, os átomos de Al e Mn necessários para a formação da fase β em torno de 500 °C são preferencialmente retirados do grão da fase α para os contornos de grão, deixando o grão mais rico em cobre e sua microdureza cada vez mais baixa, considerando que a microdureza do cobre puro é aproximadamente 64,6 HV. Os átomos de Mn e Al dissolvidos nos precipitados de Ag devem ficar disponíveis para a formação da fase β a partir da dissolução destes precipitados no intervalo de temperaturas entre 600 e 700 °C, como indicado pelas micrografias da figura 8. Caso os átomos de Mn e Al dissolvidos na fase α sejam totalmente utilizados, a reação de formação da fase β poderia ficar dependente da fração de átomos de Al e Mn dissolvidos nos precipitados, o que tornaria o processo de formação dessa fase muito lento. Isso justifica o aumento na variação da

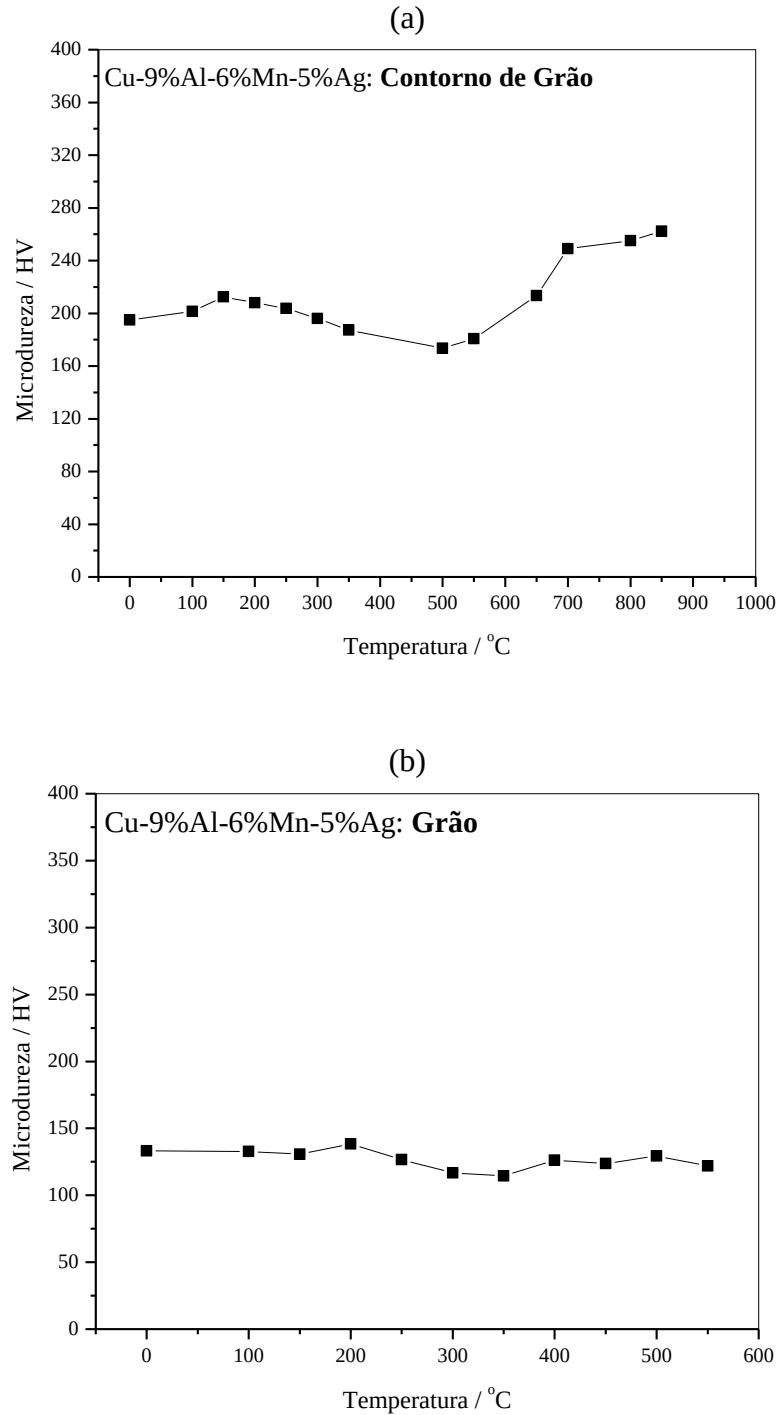
microdureza com o aumento do teor de Ag e de Mn nos gráficos obtidos para as medidas realizadas nos contornos de grão, em torno de 500 °C.

Figura 10. Medidas da variação isocrônica da microdureza com a temperatura de têmpera para a liga Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag: (a) contorno de grão e (b) grão.



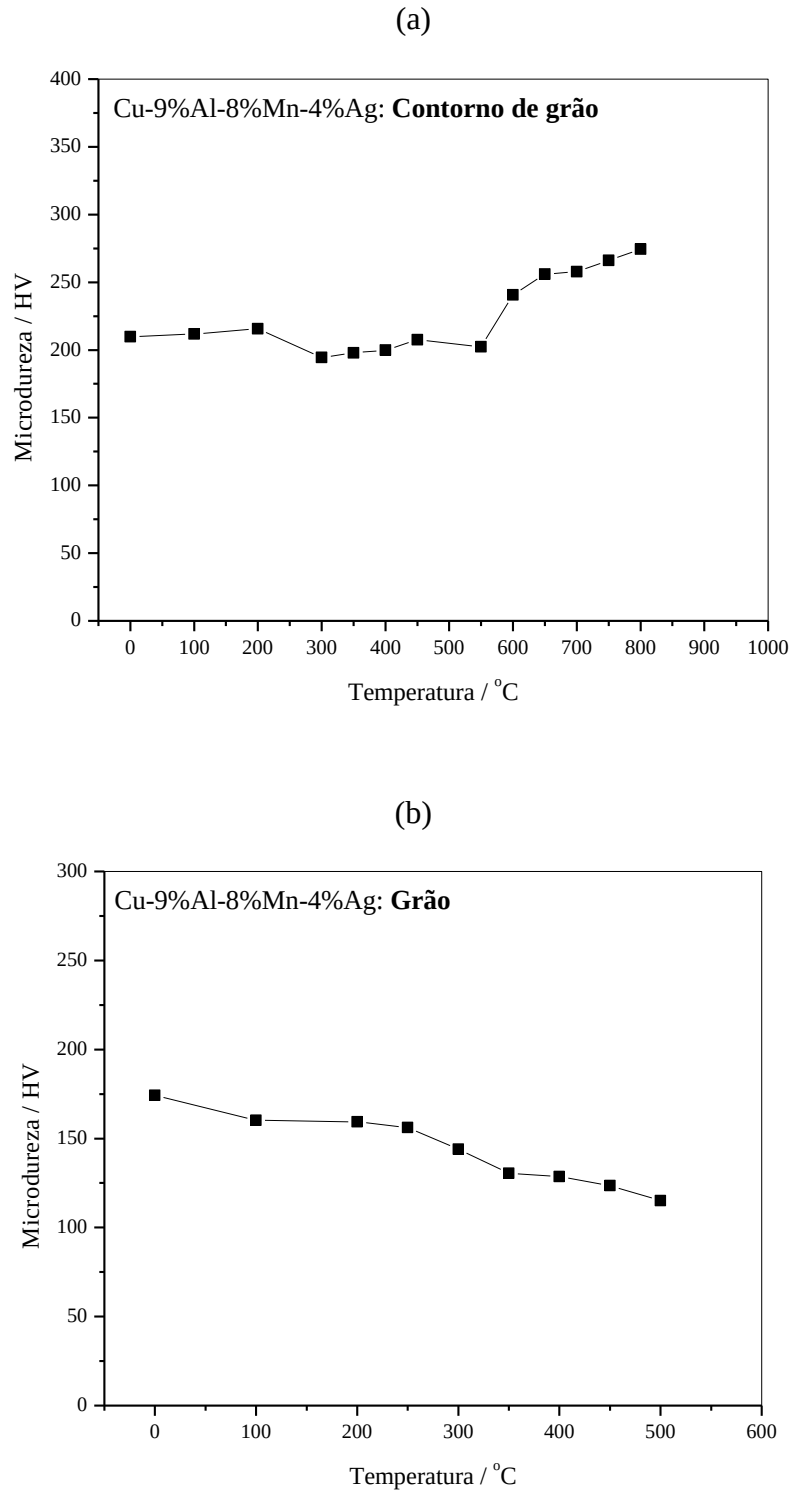
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 11. Medidas da variação isocrônica da microdureza com a temperatura de têmpera para a liga Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag: (a) contorno de grão e (b) grão.



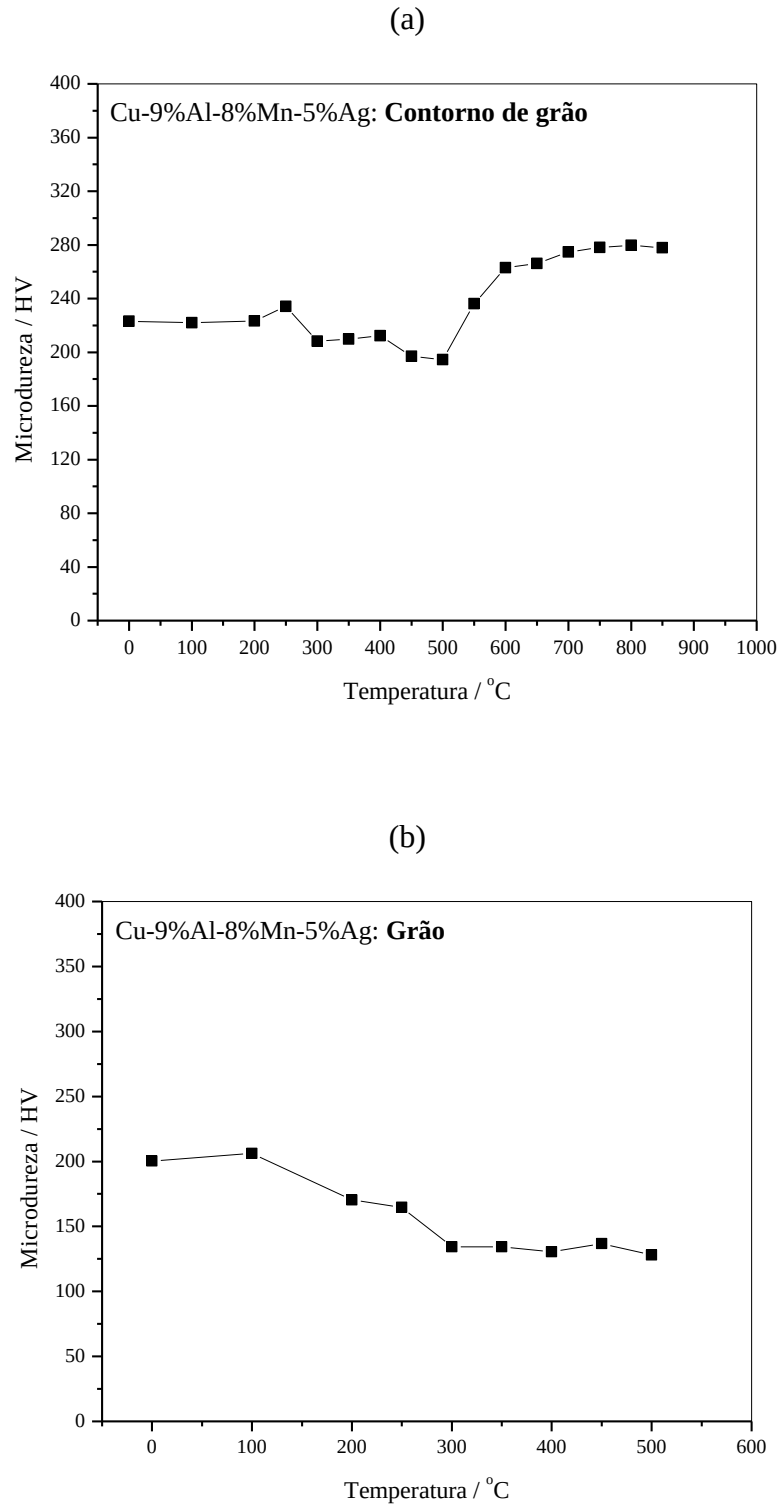
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 12. Medidas da variação isocrônica da microdureza com a temperatura de têmpera para a liga Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag: (a) contorno de grão e (b) grão.



Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 13. Medidas da variação isocrônica da microdureza com a temperatura de têmpera para a liga Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag: (a) contorno de grão e (b) grão.



Fonte: Elaborado pela Autora.

4.2. Identificação e caracterização das fases metaestáveis das ligas

4.2.1. Estudo do comportamento térmico das ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850  C

A figura 14 mostra as curvas DSC obtidas para as ligas Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag e Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850  C em gelo fundente. Os termogramas foram obtidos em diferentes razões de aquecimento para as amostras das ligas estudadas. As curvas obtidas para a liga Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag mostram seis eventos térmicos, dois exotérmicos (P_1 e P_3) e quatro endotérmicos (P_2 , P_4 , P_5 e P_6). O evento térmico em P_1 , em torno de 250  C, está associado com a precipitação da fase α a partir da fase martensítica. Este evento térmico torna-se mais intenso e é deslocado para temperatura mais elevadas com o aumento da razão de aquecimento, sugerindo que as transições mencionadas são termicamente ativadas. A endoterma P_2 , em torno de 350  C, corresponde à formação da fase $\beta_1(\text{DO}_3)$ a partir da fase martensítica[14]. Parte desta fase $\beta_1(\text{DO}_3)$ se decompõe para formar as fases α , γ_2 e T_3 .

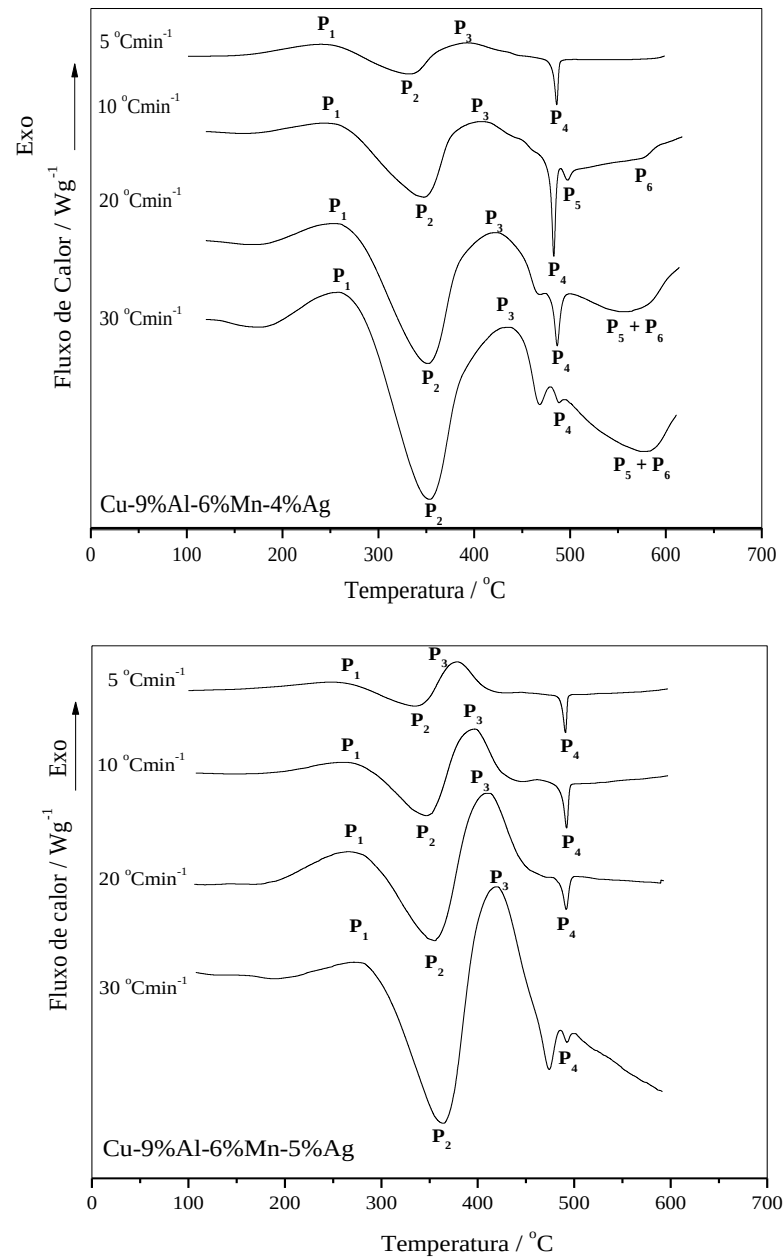
O evento térmico P_3 , em torno de 450  C, foi associado com uma transição devida   reação de precipitação da Ag, conforme mostram as micrografias eletrônicas de varredura da figura 15 e os difratogramas de raios X da figura 16. A endoterma P_4 , ao redor de 480  C, é devido à transição $\beta_1(\text{DO}_3) \rightarrow \beta_2(\text{B2})$ [14]. O evento térmico P_5 , em torno de 500  C, deve corresponder à dissolução da Ag precipitada em P_3 . O evento endotérmico P_6 , em torno de 580  C, corresponde à transição $\beta_2(\text{B2}) \rightarrow \beta(\text{A2})$ [14]. Com o aumento da razão de aquecimento os eventos térmicos P_2 e P_3 são deslocados para temperaturas mais elevadas, enquanto P_4 permanece praticamente no mesmo intervalo de temperaturas e P_5 torna-se mais largo, ocorrendo no mesmo intervalo de temperatura do evento P_6 .

Com o aumento da concentração de Ag para 5%, a exceção do evento térmico P_6 , as demais transições de fase já discutidas para a liga com 4%Ag foram todas verificadas. O evento P_6 deve ter sido deslocado para temperaturas mais elevadas, não permitindo assim a sua detecção pela técnica utilizada.

Dessa forma, as curvas DSC obtidas para as ligas Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag e Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag apresentaram comportamento bastante semelhante, principalmente em temperaturas baixas, sugerindo que variações de Ag inferiores a 1% não alteram significativamente o comportamento das ligas estudadas. A decomposição da fase

martensítica no sistema avaliado corresponde a um conjunto de reações competitivas associado com a formação da fase $\beta_1(\text{DO}_3)$ e das fase α , γ_2 e T_3 a partir da fase martensítica.

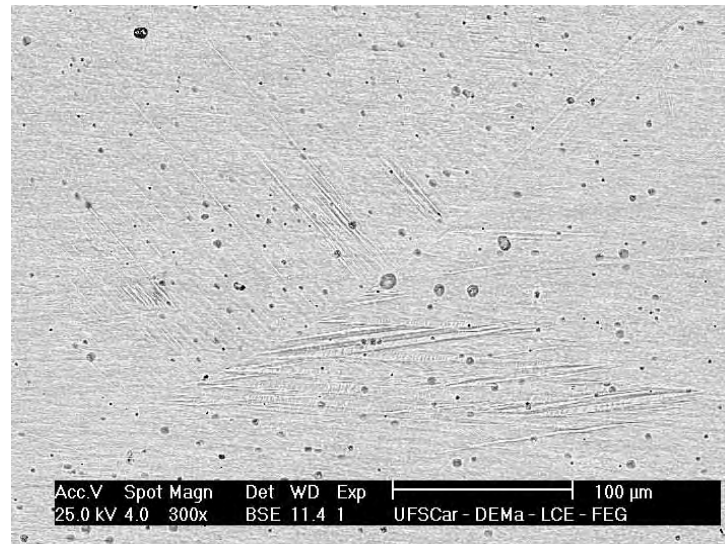
Figura 14. Curvas DSC obtidas para amostras das ligas Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag e Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 C.



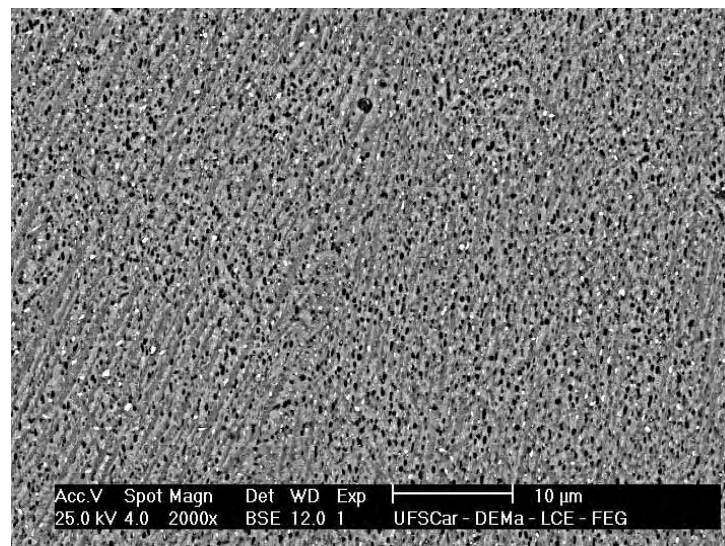
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 15. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag (a) inicialmente submetida a têmpera a partir de 850 °C e em seguida submetida a têmpera a partir de 450 °C.

(a)



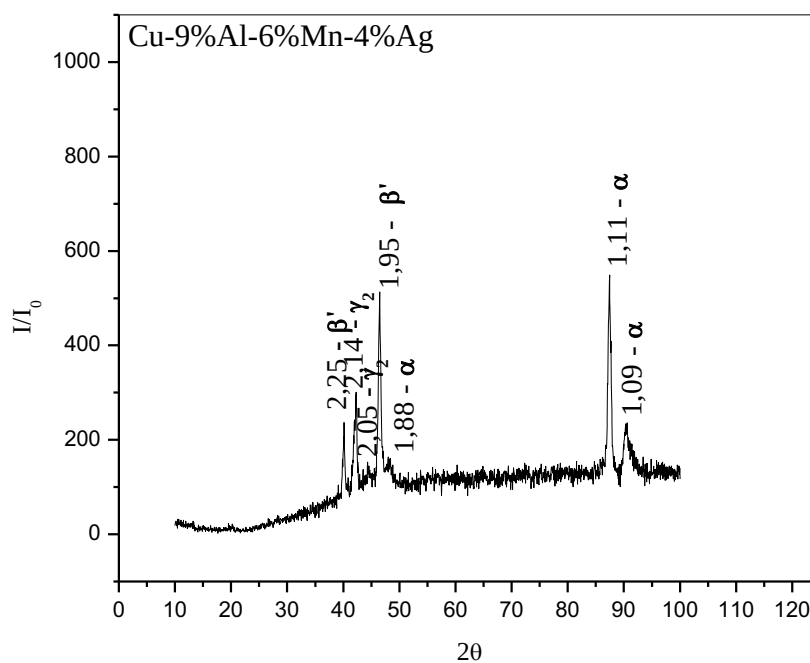
(b)



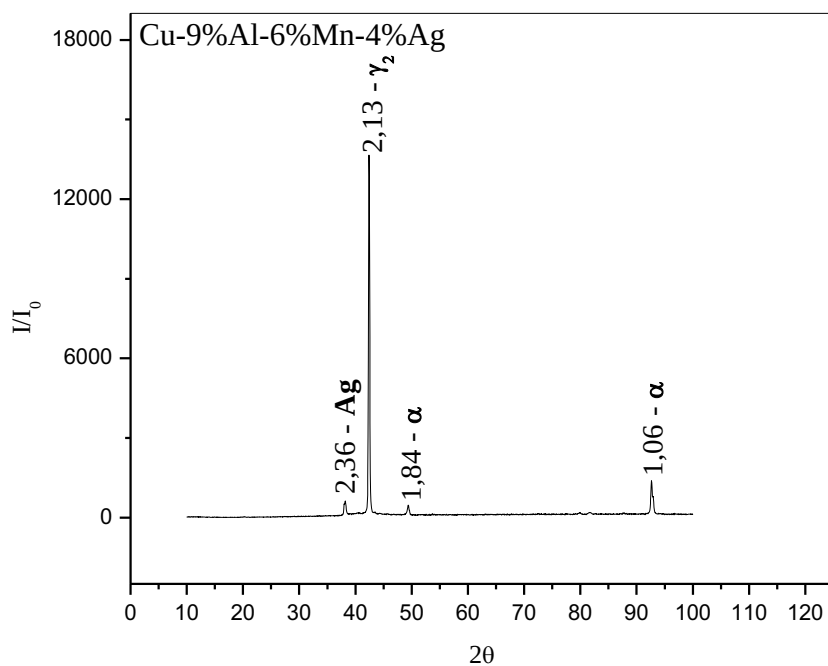
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 16. Difratomogramas de raios X obtidos a partir de amostras da liga Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 850 °C e depois novamente submetida a têmpera a 300 °C (a) e 500 °C (b).

(a)



(b)



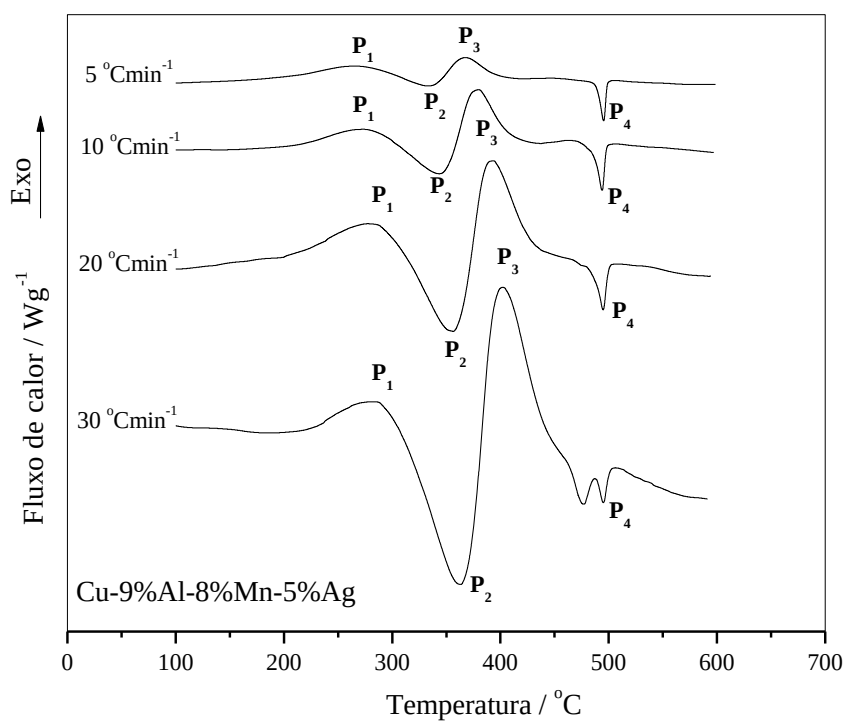
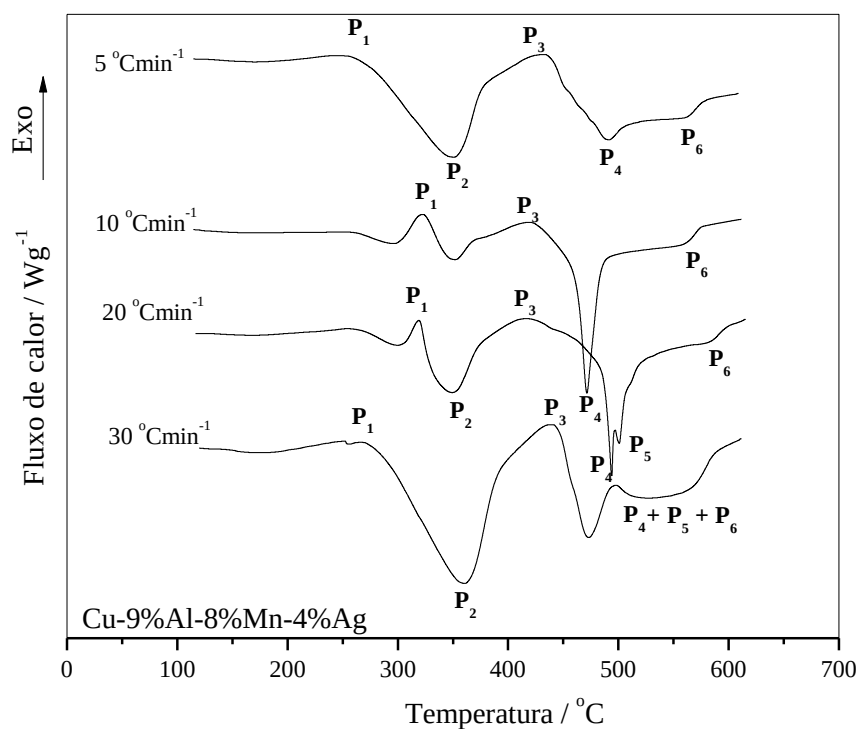
Fonte: Elaborado pela Autora.

A figura 17 mostra as curvas DSC obtidas para as ligas Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag e Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850  C em gelo fundente. Os termogramas foram obtidos em diferentes razões de aquecimento para as amostras das ligas estudadas. As curvas obtidas para a liga Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag mostram seis eventos térmicos, dois exotérmicos (P_1 e P_3) e quatro endotérmicos (P_2 , P_4 , P_5 e P_6). No caso da liga Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag, as mesmas transições de fase previstas para as ligas Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag e Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag foram detectadas, com mudanças no intervalo de estabilidade de algumas re   es em fase sólida. O evento térmico P_1 , devido à re   o de precipitação da fase α a partir da fase martensítica, é deslocado para o mesmo intervalo de temperaturas do evento P_2 até que a soma das entalpias resultantes das duas transições permita apenas a visualização da transição P_2 , associada com a decomposição da fase martensítica, com formação de α , γ_2 e T_3 . As transições de fase que ocorrem em P_1 e P_2 são devidas a processos difusivos termicamente ativados e, portanto, deslocamentos em suas temperaturas de pico são esperados. Para a liga Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag, o deslocamento do evento térmico em P_1 foi mais pronunciado, o que pode estar relacionado à facilidade para a precipitação da fase α a partir da fase martensítica.

Para razões de aquecimento mais elevadas que 20  Cmin⁻¹, o evento térmico P_3 devido à re   o de precipitação da fase rica em Ag torna-se mais largo, fazendo com que as re   es que ocorrem em P_4 e P_5 sejam deslocadas para temperaturas mais elevadas até que, para 30  Cmin⁻¹, os eventos P_4 , P_5 e P_6 passam a ocorrer no mesmo intervalo de temperaturas, como indicado no gráfico da figura 17.

É importante notar que a re   o de precipitação da fase rica em Ag apenas ocorre após a decomposição total da fase martensítica, conforme mostram as curvas DSC das figuras 14 e 17 e os difratogramas de raios X da figura 18. Isso sugere que a presença da fase martensítica retarda a precipitação da fase rica em prata.

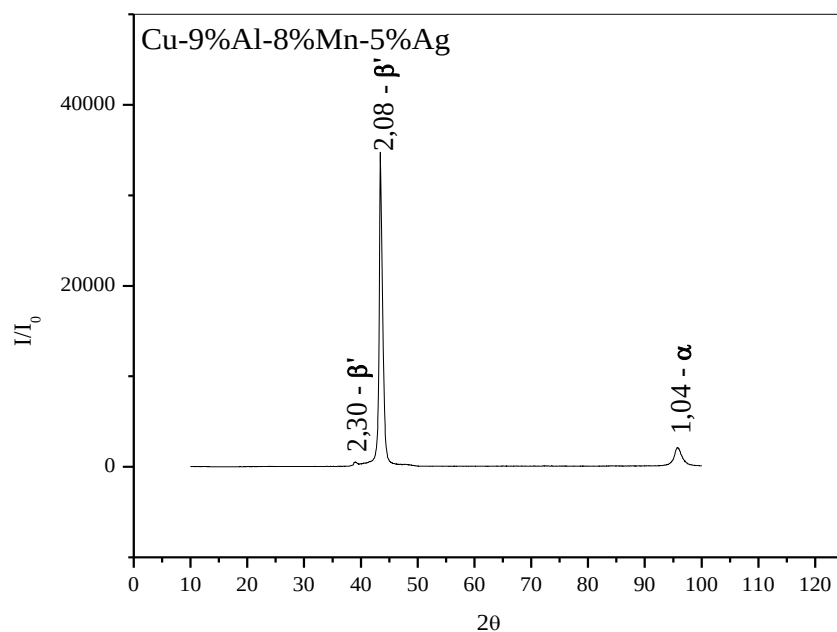
Figura 17. Curvas DSC obtidas para amostras das ligas Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag e Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 C.



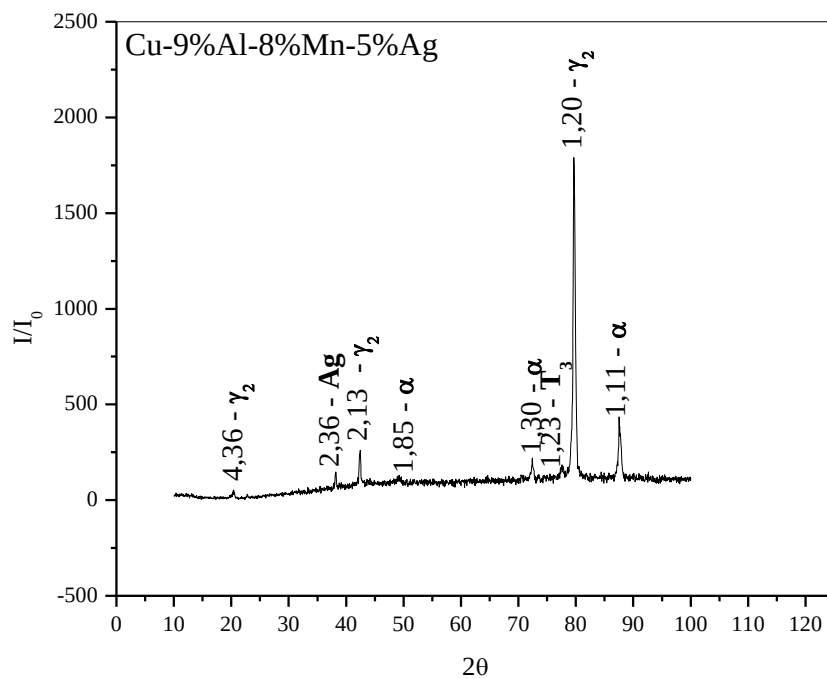
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 18. Difratomogramas de raios X obtidos para a liga Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850  C (a) e depois submetida a têmpera a partir de 500  C (b).

(a)



(b)



Fonte: Elaborado pela Autora.

As curvas DSC obtidas para a liga Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag apresentam as mesmas transições e características já citadas acima.

Dessa forma, para as ligas Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag, Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag, Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag e Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 °C em gelo fundente, a sequência das transições de fase durante o aquecimento é a seguinte:

- 1º) A fase α retida na martensita precipita;
- 2º) Parte da fase martensítica se transforma em $\beta_1(\text{DO}_3)$ e parte desta fase β_1 se decompõe em α , γ_2 e T_3 ;
- 3º) A reação de precipitação de Ag ocorre;
- 4º) A fase $\beta_1(\text{DO}_3)$ se transforma em $\beta_2(\text{B2})$;
- 5º) A fase $\beta_2(\text{B2})$ se transforma em $\beta(\text{A2})$.

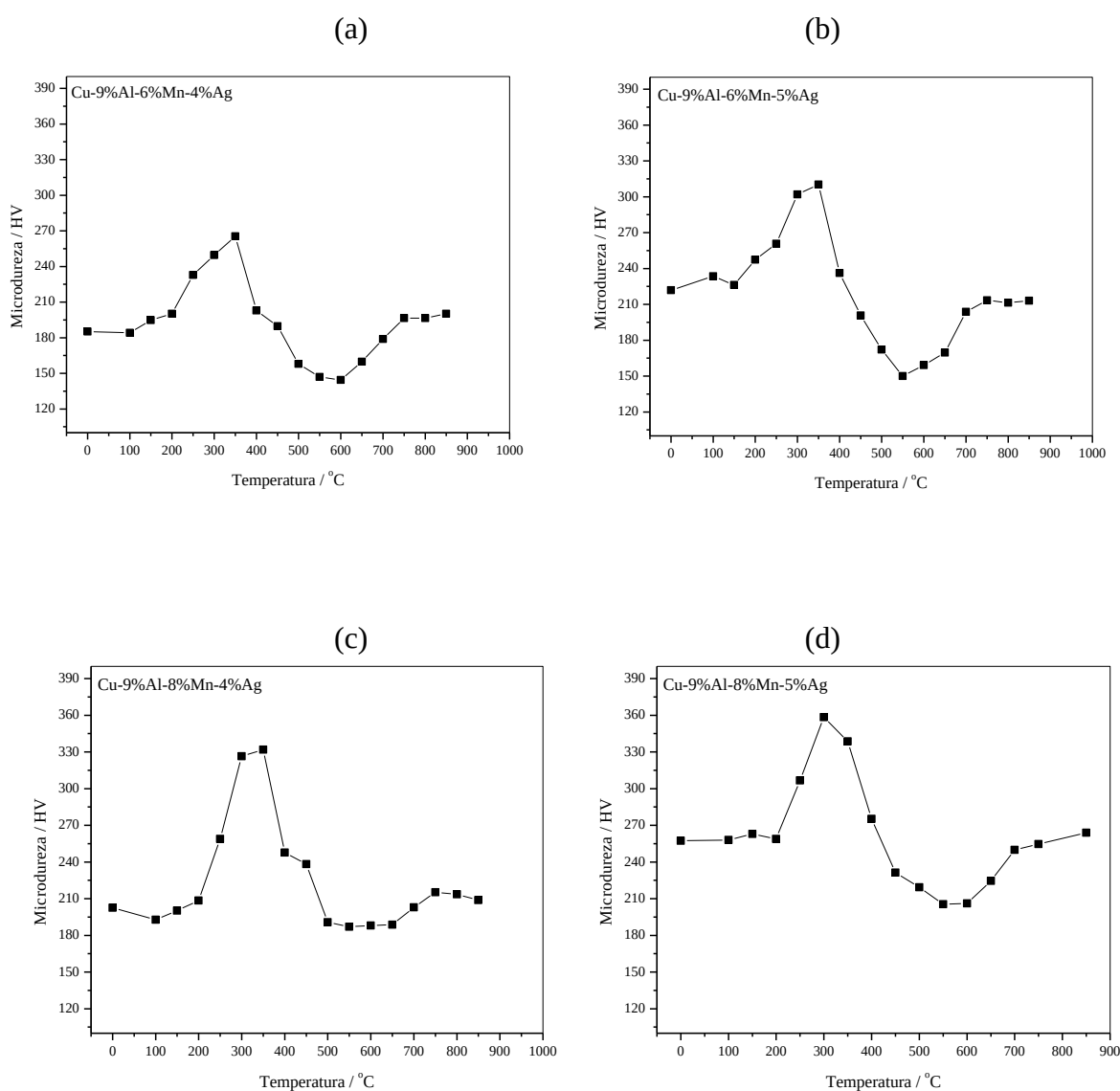
Cabe salientar que embora a sequência das transições de fase seja a mesma para todas as ligas, o intervalo de estabilidade é alterado com a composição. Em todas as ligas estudadas a reação de precipitação da Ag a partir de amostras inicialmente submetidas a têmpera ocorre apenas após a decomposição total da fase martensítica.

4.2.2. Estudo da variação isocrônica da microdureza com a temperatura de têmpera para as ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 °C

A figura 19 mostra curvas de variação da microdureza em função da temperatura obtidas para amostras das ligas Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag, Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag, Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag e Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850 °C em gelo fundente. Todas as curvas apresentam o mesmo perfil, confirmando que a sequência das transições de fase é a mesma em todas as ligas. Nestas curvas é possível observar que os valores de microdureza inicialmente aumentam até em torno de 350 °C. Esse comportamento foi associado com a reação de precipitação da fase α formada a partir da martensita. Em seguida, os valores da microdureza diminuem até em torno de 450 °C devido às reações de decomposição da fase martensítica produzida na têmpera e da reação de precipitação da fase rica em Ag, conforme difratogramas de raios X da figura 18. Nesta temperatura os valores de microdureza tornam-se próximos daqueles verificados no início da curva e a microestrutura das ligas apresenta, de forma mais evidente, a fase α precipitada no primeiro trecho da curva (até 350 °C) e pequenos precipitados ricos em Ag, conforme mostra a figura 20. No intervalo de temperaturas entre 450 e 600 °C os valores de microdureza permanecem diminuindo,

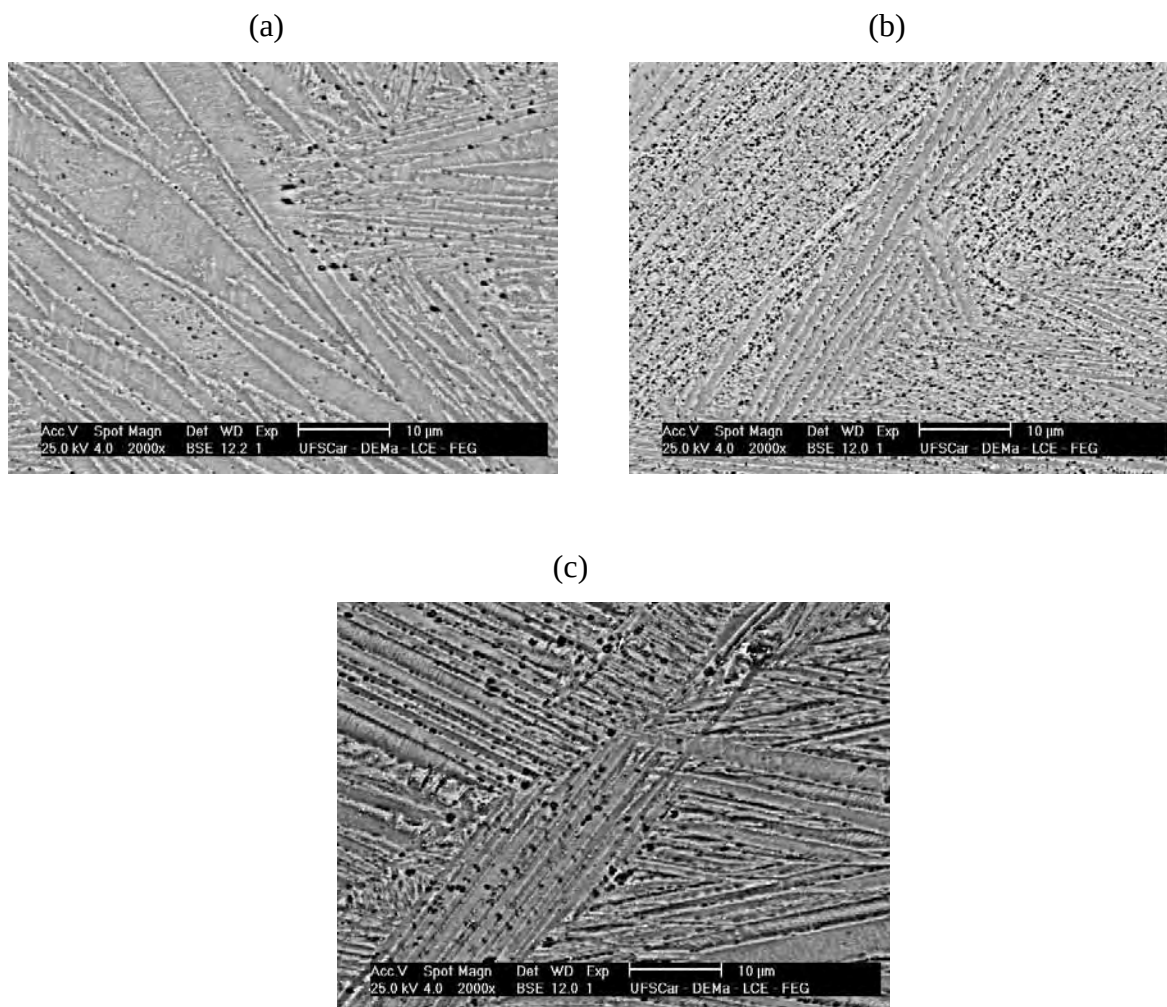
provavelmente devido as reações $\beta_1(\text{DO}_3) \rightleftharpoons \beta_2(\text{B2})$ e $\beta_2(\text{B2}) \rightleftharpoons \beta(\text{A2})$, que ocorrem neste intervalo de temperaturas. A partir de 600 °C até em torno de 750 °C, os valores de microdureza voltam a aumentar, provavelmente devido à dissolução da fase rica em Ag e a acomodação desses átomos na matriz das ligas. Após 750 °C a fase de alta temperatura torna-se saturada de Ag e nenhuma variação nos valores da microdureza pode ser observado. Essa discussão está de acordo com a curva DSC da figura 17.

Figura 19. Curvas de variação da microdureza para as ligas previamente submetidas à têmpera a partir de 850 °C.



Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 20. Micrografias obtidas para amostras das ligas submetidas a têmpera a partir de 850 °C seguida de têmpera a 450 °C para as ligas: (a) Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag, (b) Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag e (c) Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag.



Fonte: Elaborado pela Autora.

4.3. Estudo da cinética de decomposição da fase martensítica utilizando um modelo não-isotérmico

Nas curvas DSC das figuras 14 e 17 é possível observar a presença de uma endoterma (P_2) em torno de 380 °C. Como já discutido anteriormente, esse evento térmico está associado com as reações $\beta' \rightarrow \beta_1$ e $\beta_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2 + T_3$, ou seja, as reações são competitivas e apenas uma parte da fase β_1 se decompõe em α , γ_2 e T_3 . Esse evento térmico é deslocado para temperaturas mais elevadas com o aumento da razão de aquecimento, indicando que o processo é controlado por difusão e termicamente ativado.

Para as transformações isotérmicas, a análise cinética é realizada aplicando-se o formalismo de Johnson-Mehl-Avrami (JMA)[19]. 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[20].

A validade da equação de JMA para a cinética não-isotérmica foi examinada por Henderson[21], 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[20], ou seja, quando a nucleação ocorre muito no início da transformação e a velocidade de nucleação é zero depois disso. Sob estas restrições, Henderson[21] mostrou que o método de Kissinger e a equação de velocidade de Jonhson-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, como no caso da reação de decomposição da fase martensítica.

A energia de ativação (E_a) de uma transformação pode ser obtida, pelo método não-isotérmico, por medidas da temperatura T_m , no ponto de máximo da velocidade da reação, enquanto a razão de aquecimento β 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 $\ln[\beta/T_m^2]$ (método de Kissinger: $\ln[\beta/T_m^2] = C - E/RT_m$ [10]), em função de $1/T_m$ é possível calcular a energia de ativação para a reação relacionada com o evento térmico[21]. Na tabela 1 estão mostrados os valores dos parâmetros utilizados na construção dos gráficos da figura 21, todos obtidos a partir dos gráficos das figuras 14 e 17 para o evento térmico P₂. Como já mencionado, esse evento térmico está relacionado com a reação de decomposição da fase martensítica.

Tabela 1. Parâmetros obtidos a partir das curvas de DSC das figuras 15 e 18, considerando o evento térmico P₂.

Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag			
β/ Kmin^{-1}	$T_m/^\circ\text{C}$	$1/T_m (\text{K}^{-1})$	$\ln[\beta/T_m^2]$
05	338,70	0,001635	-11,2230
10	346,24	0,001615	-10,5544
20	351,27	0,001602	-9,87743
30	353,67	0,001596	-9,47964

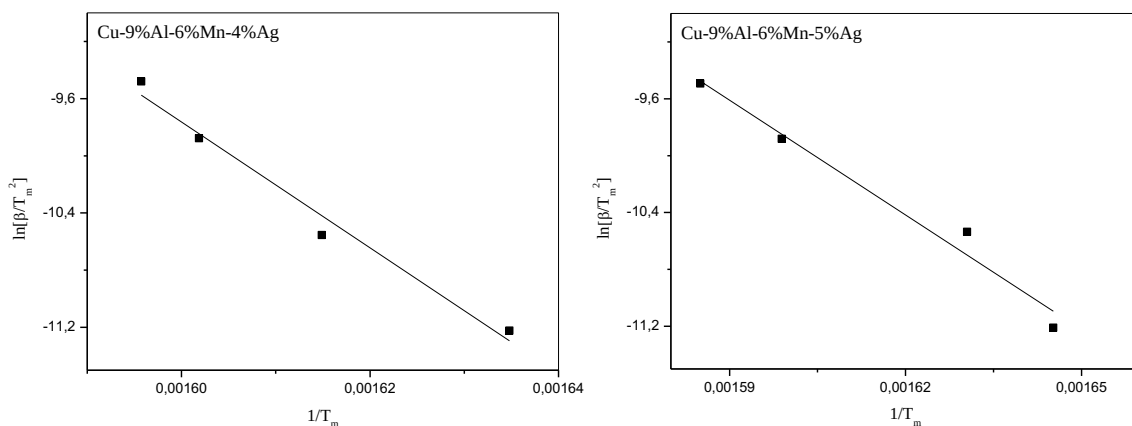
Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag			
β/ Kmin^{-1}	$T_m/^\circ\text{C}$	$1/T_m (\text{K}^{-1})$	$\ln[\beta/T_m^2]$
05	334,83	0,001645	-11,2104
10	340,31	0,001630	-10,5352
20	352,42	0,001599	-9,88111
30	357,90	0,001585	-9,49310

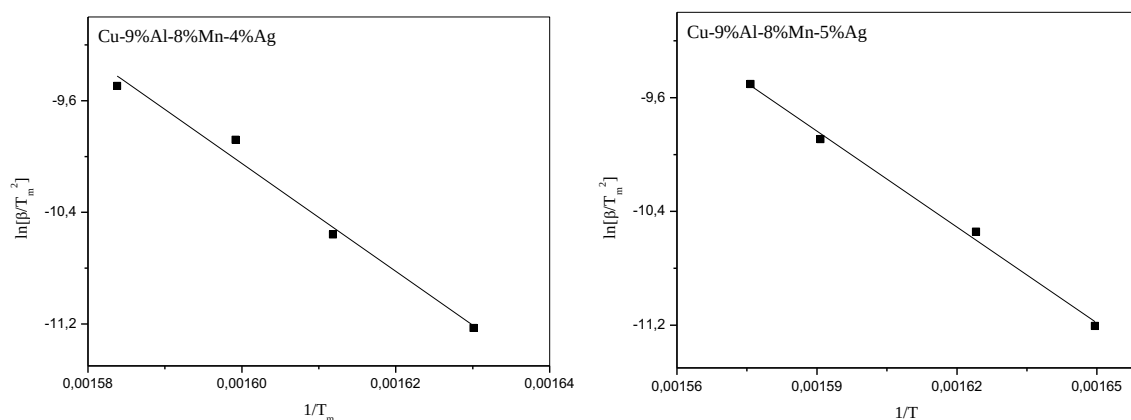
Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag			
β/ Kmin^{-1}	$T_m/^\circ\text{C}$	$1/T_m (\text{K}^{-1})$	$\ln[\beta/T_m^2]$
05	340,45	0,001630	-11,2288
10	347,41	0,001612	-10,5582
20	352,32	0,001599	-9,88079
30	358,39	0,001584	-9,49465

Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag			
β/ Kmin^{-1}	$T_m/^\circ\text{C}$	$1/T_m (\text{K}^{-1})$	$\ln[\beta/T_m^2]$
05	333,21	0,001650	-11,2050
10	342,73	0,001624	-10,5430
20	355,64	0,001591	-9,89139
30	361,61	0,001576	-9,50482

Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 21. Gráficos de $\ln[\beta/T_m^2]$ em função de $1/T_m$ para as ligas estudadas.





Fonte: Elaborado pela Autora.

Tabela 2. Valores de energia de ativação estimados a partir dos gráficos da figura 22 para a reação de decomposição da fase martensítica, usando um modelo de análise não-isotérmica.

Liga	E_a (kJmol⁻¹)
Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag	366
Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag	223
Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag	322
Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag	187

Fonte: Elaborado pela Autora.

Os valores da energia de ativação para a reação de decomposição da fase martensítica, obtidos por análise cinética não-isotérmica são relativamente mais elevados que aqueles encontrados na literatura para a mesma reação na liga Cu-9%Al ($\cong 50$ kJ/mol), quando analisada por um modelo isotérmico [22]. Isso pode estar relacionado à presença de elementos de liga e de diferentes reações paralelas e/ou consecutivas, dependendo do modelo aplicado. Para as ligas analisadas neste trabalho, a reação de decomposição da fase martensítica deve ser perturbada principalmente pela presença de Ag. A dissolução de Ag na fase β_1 deve interferir na dissolução de Al, aumentando a fração relativa de alumínio disponível e facilitando assim a formação da fase γ_2 . Assim, as adições de Ag devem deslocar a concentração de equilíbrio para teores mais elevados de Al, o que facilitaria a formação da fase γ_2 e diminuiria a energia de ativação.

4.4. Estudo da cinética de decomposição da fase martensítica utilizando um modelo isotérmico

Para a realização do estudo da cinética isotérmica de decomposição da fase martensítica nas ligas Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag, Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag, Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag e Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag foram selecionadas quatro temperaturas de envelhecimento em torno do máximo obtido nas curvas isocrônicas mostradas na figura 19. As temperaturas escolhidas estão mostradas na tabela 3.

Tabela 3. Temperaturas selecionadas para realização do estudo isotérmico.

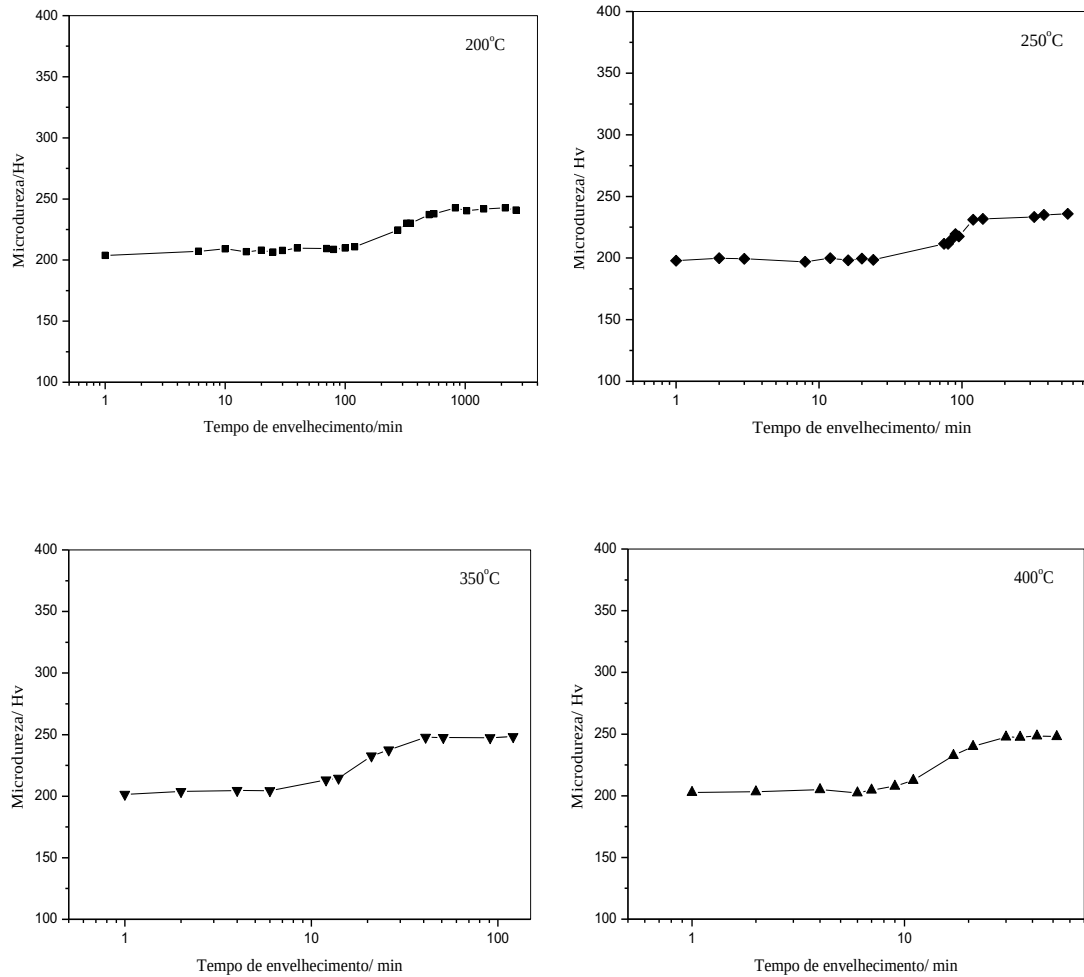
Ligas	Temperatura de envelhecimento (°C)			
Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag	200	250	350	400
Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag	250	350	400	450
Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag	200	250	350	400
Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag	200	250	350	400

Fonte: Elaborado pela Autora.

As figuras 22-25 mostram as curvas de variação da microdureza com o tempo de envelhecimento. Estas curvas mostram que os valores de microdureza são praticamente constantes no início do processo, intervalo denominado de período de incubação, e em seguida aumentam até atingir um máximo. O período de incubação diminui com o aumento da temperatura de envelhecimento e a estabilização da microdureza é mais rapidamente atingida.

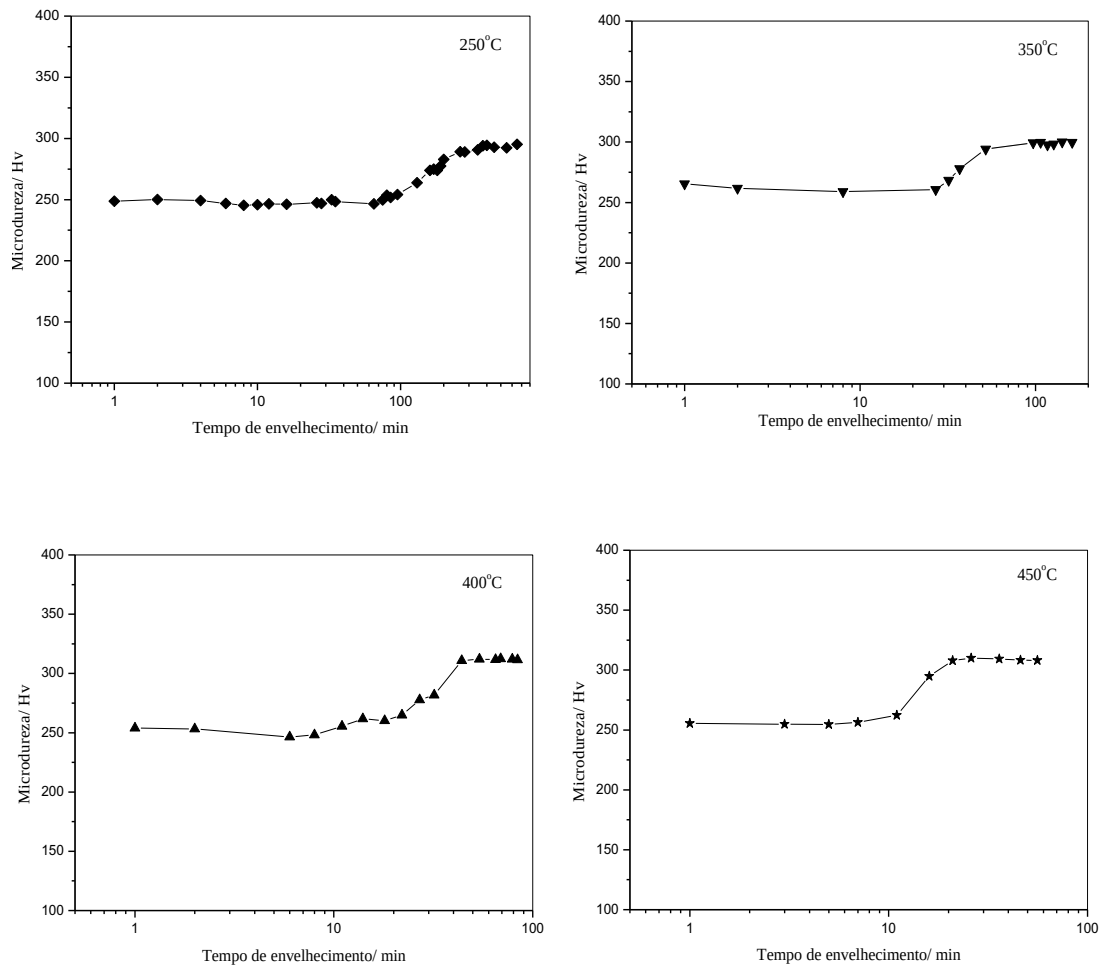
Os valores iniciais da microdureza permanecem praticamente constantes para cada composição de liga estudada. Já os valores máximos de estabilização da microdureza aumentam com o aumento na concentração de Mn, provavelmente devido ao aumento no grau de ordenamento da fase α .

Figura 22. Curvas de variação da microdureza em função do tempo obtidas para a liga Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag envelhecida no intervalo de temperaturas considerado.



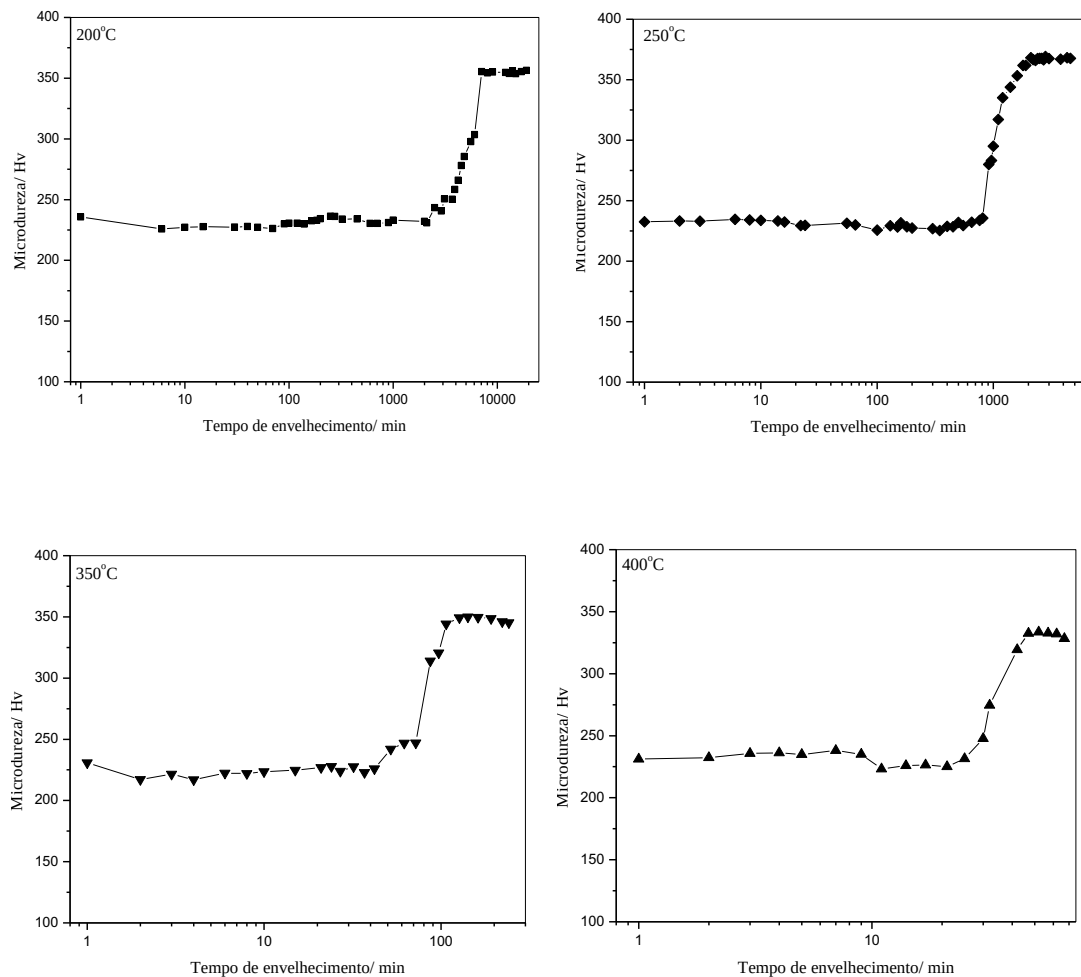
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 23. Curvas de variação da microdureza em função do tempo obtidas para a liga Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag envelhecida no intervalo de temperaturas considerado.



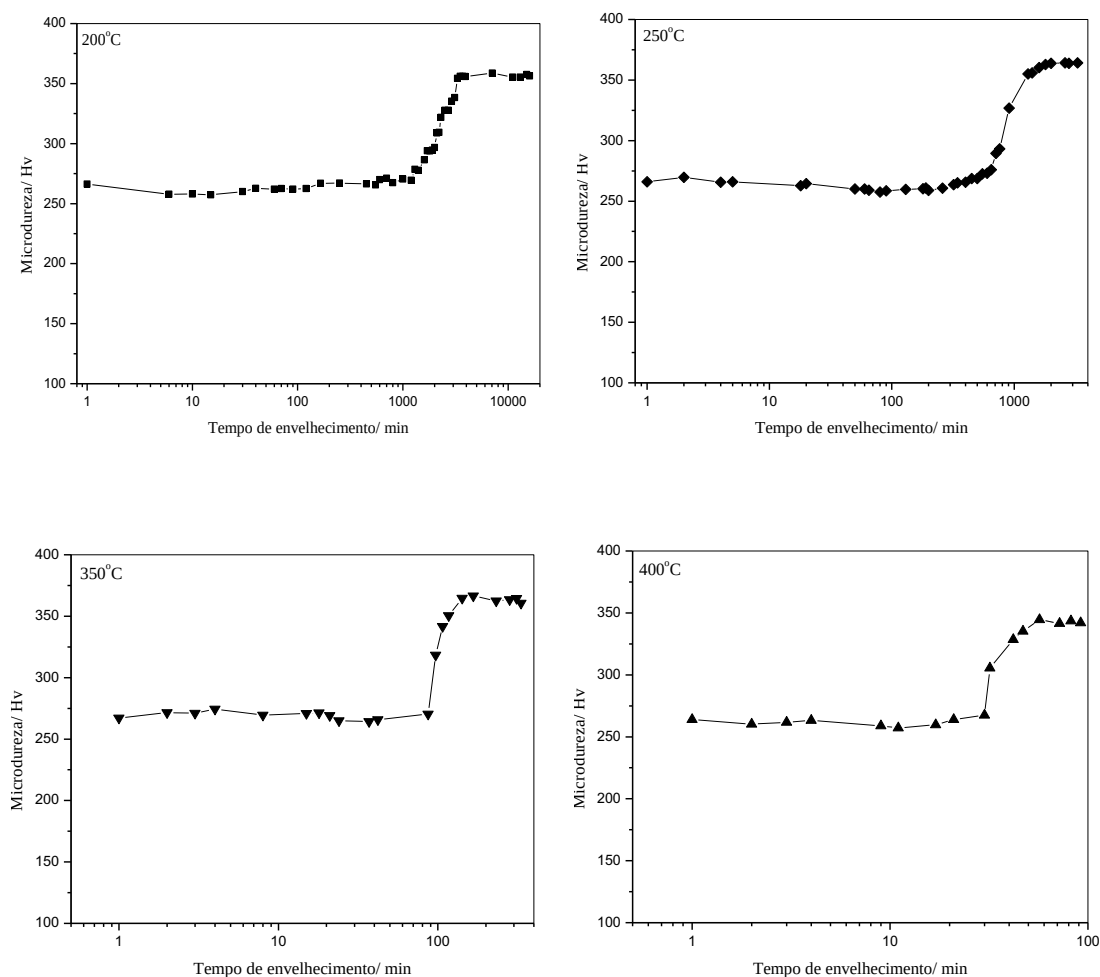
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 24. Curvas de variação da microdureza em função do tempo obtidas para a liga Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag envelhecida no intervalo de temperaturas considerado.



Fonte: Elaborado pela Autora.

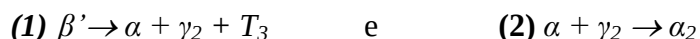
Figura 25. Curvas de variação da microdureza em função do tempo obtidas para a liga Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag envelhecida no intervalo de temperaturas considerado.



Fonte: Elaborado pela Autora.

As figuras 26 e 27 mostram os difratogramas de raios X obtidos para as ligas envelhecidas a 200 °C em três tempos de envelhecimentos diferentes: na região do período de incubação, no trecho correspondente ao aumento dos valores de microdureza e no final do processo de envelhecimento (período de estabilização). No início das curvas de envelhecimento são observadas as fases α , β' e γ_2 . No final das curvas de envelhecimento são detectadas as fases α , γ_2 , T_3 , fase β' ainda não decomposta e fase α_2 . Essas fases foram observadas para todas as ligas estudadas, sugerindo que a reação de decomposição da fase martensítica ocorre durante o envelhecimento, como também, pode-se verificar outra reação associada com a formação da fase α_2 . Sendo assim, as reações efetivas durante o processo de

envelhecimento das ligas Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag, Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag, Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag e Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag devem ser:



na quais **(1)** representa a reação de decomposição da fase martensítica e **(2)** está associada com a reação peritetoide, prevista para o diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al[17].

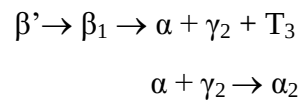
É importante notar que para todas as ligas foi observada a presença de fase martensítica no final do processo de envelhecimento, indicando que esta fase se decompõe parcialmente durante este tratamento térmico. Considerando os difratogramas de raios X das figuras 26 e 27, nenhuma das ligas estudadas mostrou formação de precipitados de Ag no final da curva de envelhecimento, nos intervalos de tempo de temperatura considerados. Isso confirma a discussão realizada para as curvas DSC das figuras 14 e 17, na qual foi sugerido que a reação de precipitação da fase rica em prata, para as ligas estudadas, não ocorre na presença da fase martensítica.

Adorno et al.[22] estudaram as transformações de fase que ocorrem na liga Cu-9%Al e observaram a decomposição da fase martensítica formando a fase perlítica ($\alpha + \gamma_1$) durante o envelhecimento de amostra desta liga. Adorno e Silva[23] relataram que a adição de 4% de Ag à liga Cu-9%Al faz com que a reação de precipitação da fase rica em Ag ocorra antes da decomposição total da fase martensítica. Isso aumentou a estabilidade da fase martensítica durante o processo de envelhecimento, tornando a sua decomposição mais lenta. Quando comparado com as ligas com Cu-Al-Mn-Ag estudadas neste trabalho o efeito produzido pela prata nas ligas de Cu-Al-Ag não foi observado, devido ao fato da reação de precipitação da fase rica em Ag não ter ocorrido no intervalo de tempo e temperaturas estudados. Portanto, as modificações observadas no comportamento das reações que ocorrem durante o envelhecimento das ligas com Cu-Al-Mn-Ag estão associadas com a variação na concentração de Mn.

Como já mencionado anteriormente, a adição de Mn às ligas de Cu-Al também promove o aumento da estabilidade da fase β , retardando a sua decomposição difusional quando esta se torna metaestável [14]. Os difratogramas de raios X mostrados nas figuras 26 e 27 confirmam uma decomposição parcial da fase martensítica, efeito este exclusivamente devido à presença de átomos de Mn.

Durante o envelhecimento das ligas estudadas foi observada a presença da fase α_2 . Esta fase é produto da reação peritetoide $\alpha + \gamma_1 \rightarrow \alpha_2$ prevista no diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al e que ocorre em torno de 360 °C. A formação desta fase poderia ocorrer de

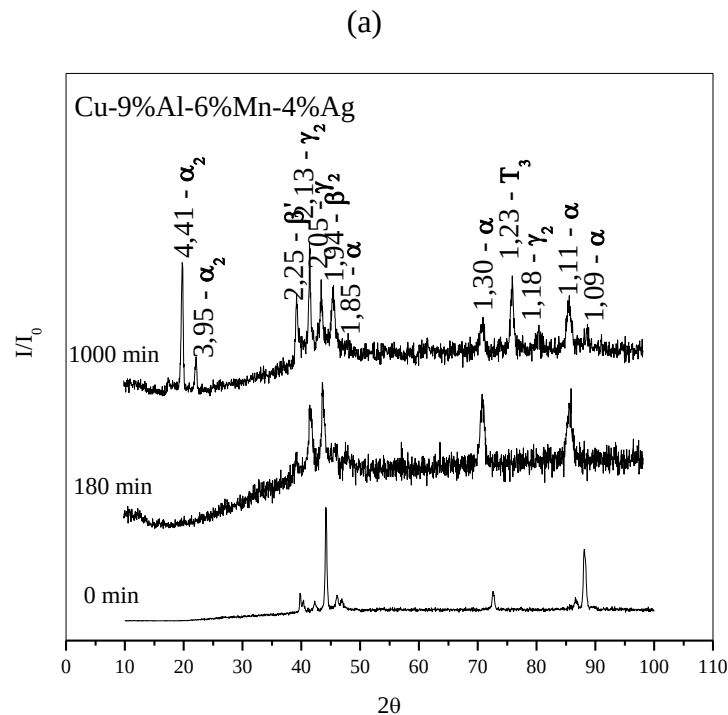
duas formas diferentes: as fases α e γ_2 existentes no início das curvas de envelhecimento poderiam formar a fase α_2 ou as fases α e γ_2 resultantes da decomposição da fase martensítica poderiam se combinar para produzir a fase α_2 . Considerando que como resultado da têmpera a fase dominante é a fase martensítica, a fração de γ_2 presente não seria suficiente para produzir uma quantidade de fase α_2 suficiente para ser detectada por difração de raios X. Portanto, a maior fração de α_2 produzida deve ser produto da combinação das fases α e γ_2 provenientes da decomposição da fase martensítica. Isso resulta em um processo que envolve um conjunto de reações consecutivas:



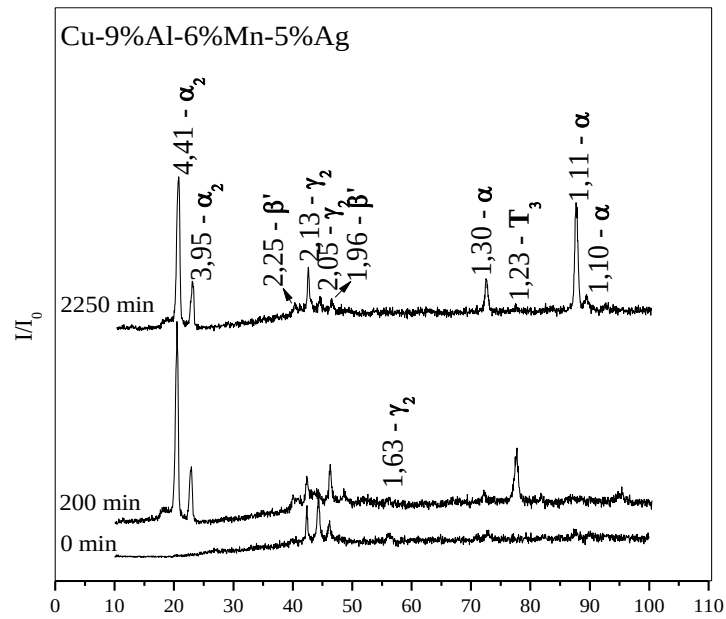
e o resultado final dessas reações seriam as fases β' , α , γ_2 , T_3 e α_2 .

Assim, o processo de decomposição da fase martensítica observado durante o envelhecimento das amostras é um pouco diferente daquele observado por DSC e valores de energia de ativação diferentes devem ser obtidos pelas diferentes técnicas.

Figura 26. Difrátogramas de raios X obtidos para as ligas: (a) Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag e (b) Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag em diferentes tempos de envelhecimento.



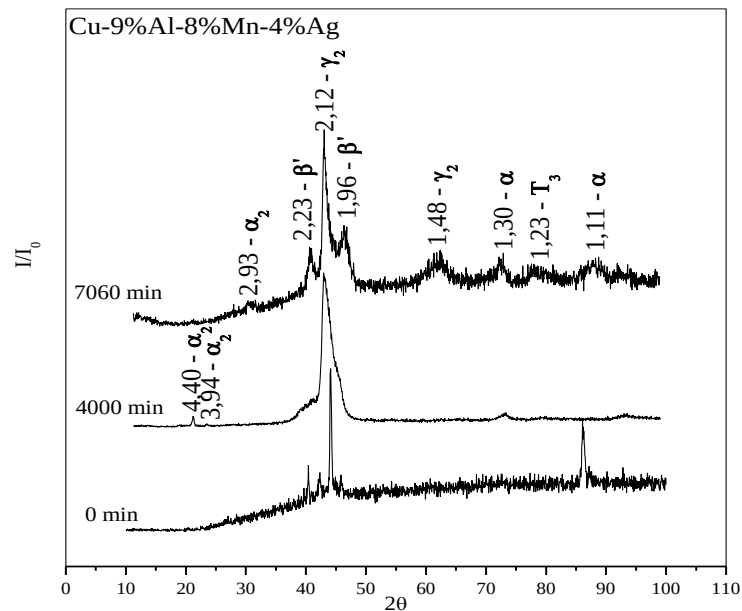
(b)



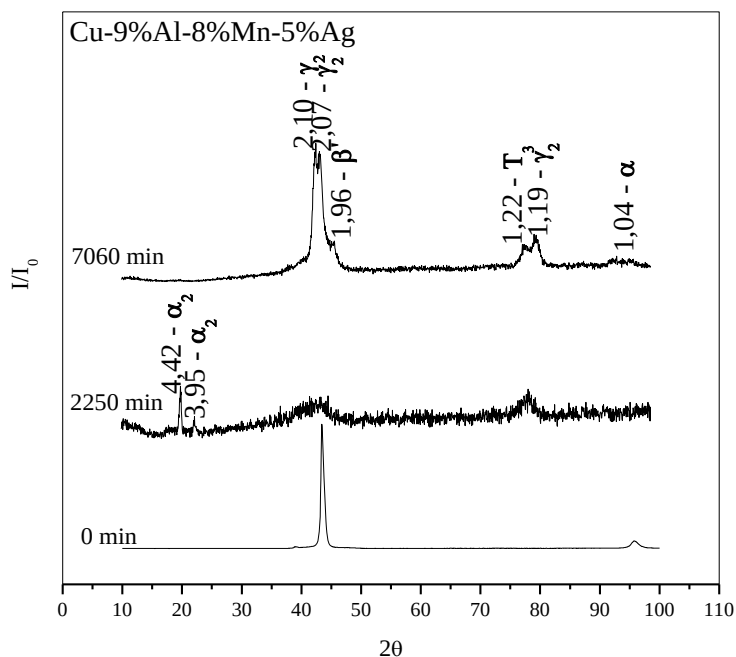
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 27. Difratomogramas de raios X obtidos para as ligas: (a) Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag e (b) Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag em diferentes tempos de envelhecimento.

(a)



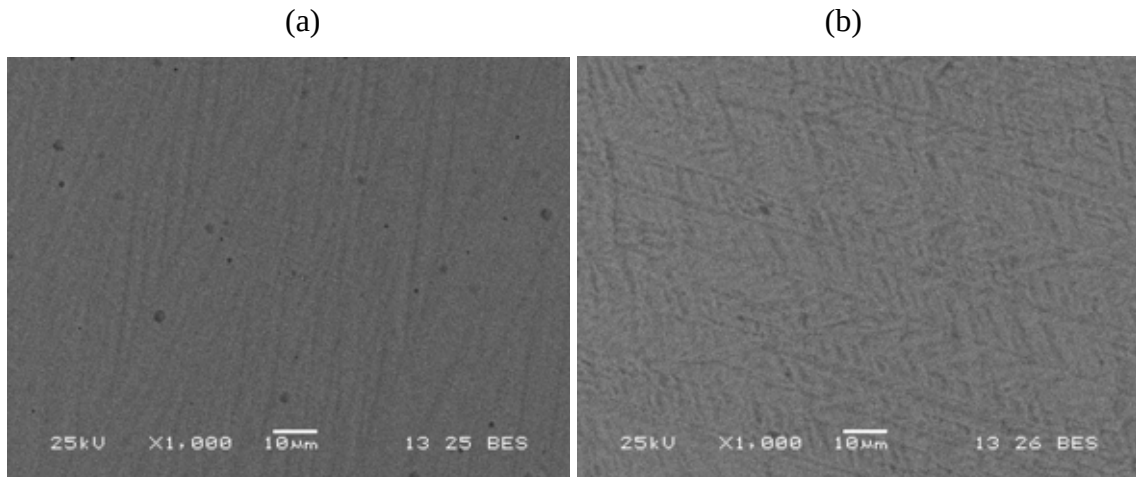
(b)



Fonte: Elaborado pela Autora.

A figura 28 mostra as micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a liga Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag envelhecida a 200 °C no início da curva de envelhecimento (a) e no final das curvas mostradas na figura 22 (b). Nesta micrografia é possível observar a microestrutura da fase martensítica é alterada durante o envelhecimento da amostra. No início uma pode-se observar uma microestrutura em forma de “agulhas”, característica da fase martensítica observada em ligas com 9%Al. Na micrografia associada com o final do processo de envelhecimento é possível observar um aumento nas imperfeições ou rugosidade da superfície das amostras, indicando que no intervalo de tempo estudado a liga Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag passou por uma transformação estrutural.

Figura 28. Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a liga Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag envelhecida a 200 °C: (a) 25 minutos e (b) 1000 minutos.



Fonte: Elaborado pela Autora.

Para estudar a cinética de decomposição da fase martensítica nas ligas Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag, Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag, Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag e Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag foram construídos gráficos da fração transformada em função do tempo de envelhecimento. A figura 29 mostra esses gráficos e o perfil das curvas obtidas sugere que a reação de decomposição da fase martensítica deve estar associada com um processo de nucleação e crescimento, que pode ser descrita pela equação de Johnson-Mehl-Avrami (JMA)[19],

$$y = 1 - \exp [-(kt)^n] \quad (\text{JMA}) \quad (16)$$

que pode ser reescrita na forma

$$\ln [-\ln (1 - y)] = n \ln t + \ln k \quad (\text{JMA}) \quad (17)$$

A figura 31 mostra os gráficos de $\ln [-\ln (1 - y)]$ vs. $\ln t$ e as tabelas 4-7 mostram os valores de n e k obtidos a partir dos gráficos da figura 30. Os valores n obtidos a partir do ajuste linear da equação de JMA e mostrados nas tabelas 4-7 indicam que todos os processos reacionais associados com o envelhecimento das ligas são devidos a crescimento controlados por difusão, com taxa de nucleação crescente para praticamente todas as ligas estudadas. Os valores de n mostram que o processo de nucleação de uma nova fase ainda era intenso no final das curvas de envelhecimento das figuras 22-25, provavelmente devido à presença de fase martensítica ainda em decomposição. Isso confirma os resultados obtidos por difratometria de raios X.

Os valores de k obtidos a partir da equação de JMA podem ser associados com a constante de velocidade para a reação de decomposição da fase martensítica e podem então

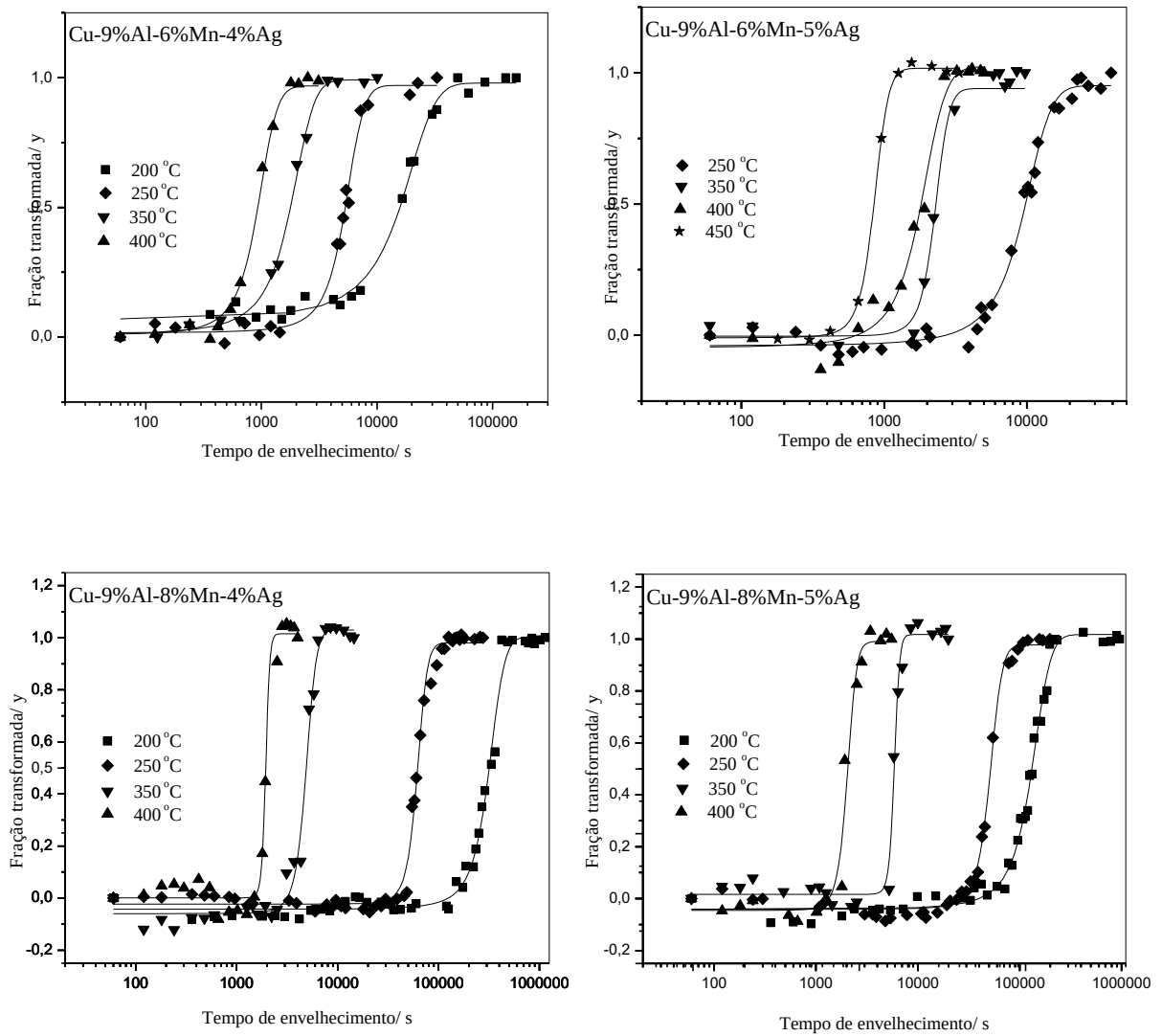
ser relacionados à equação de Arrhenius para a obtenção e análise da energia de ativação para a reação mencionada.

Considerando a equação de Arrhenius, equação (4), a energia de ativação para o processo de decomposição da fase martensítica pode ser estimada a partir da inclinação da reta obtida no gráfico de $\ln k$ vs. $1/T$. Os gráficos obtidos para as ligas estudadas são mostrados na figura 27 e os valores obtidos para as energias de ativação para todas as ligas estão mostrados na tabela 8. Esses valores confirmam que a variação na concentração de Ag em 1% não é suficiente para alterar o mecanismo das reações analisadas, mas a mudança na concentração de Mn de 6 para 8% parece alterar a energia dessas reações.

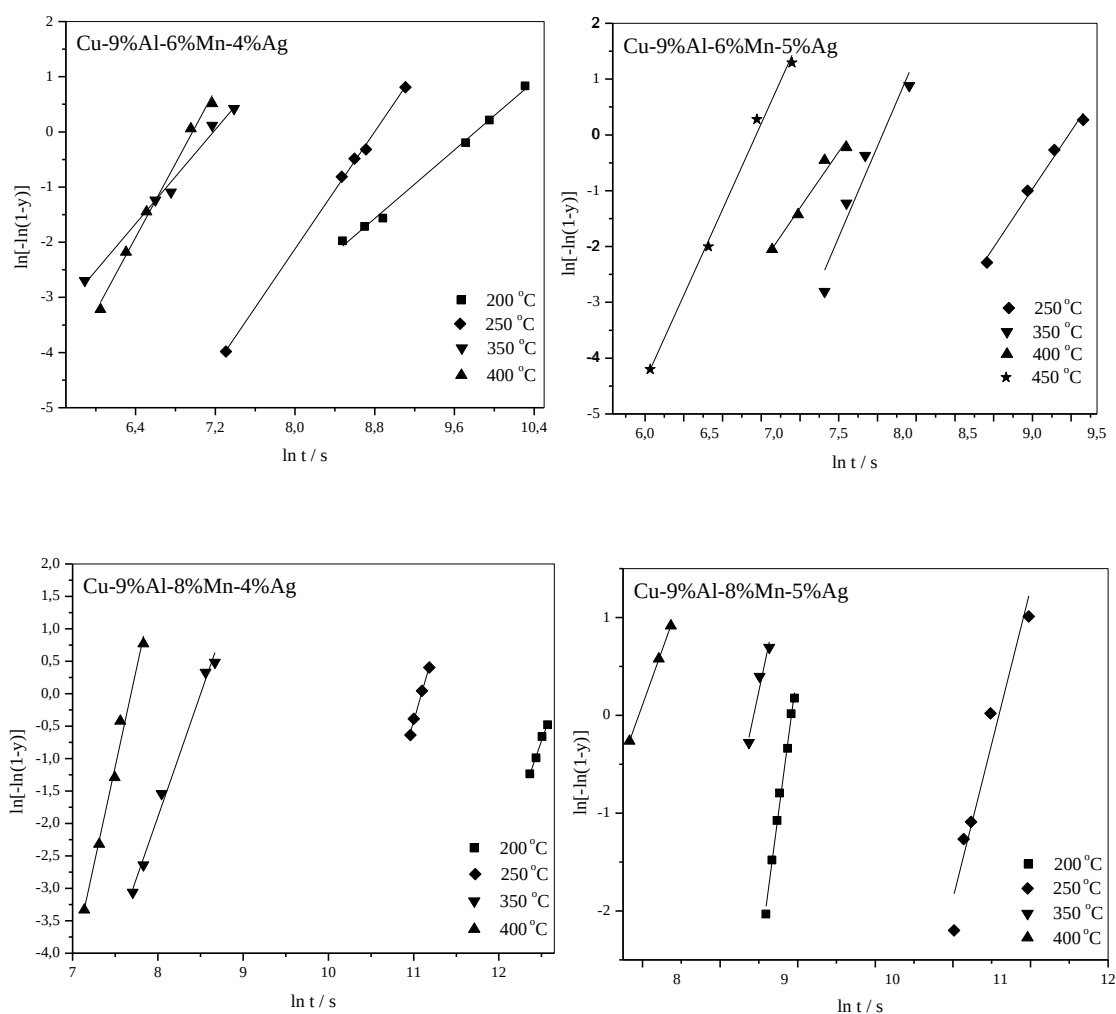
Considerando que a reação analisada durante o envelhecimento das ligas estudadas corresponde a um processo reacional consecutivo associado à transição $\beta' \rightarrow \beta_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2 + T_3$ e $\alpha + \gamma_2 \rightarrow \alpha_2$, os valores de energia de ativação obtidos devem corresponder a uma média dos valores das energias de ativação de cada uma das etapas da reação consecutiva. Como a etapa devida à formação das fases $\alpha + \gamma_2 + T_3$ está associada com a decomposição da fase martensítica metaestável e a formação da fase α_2 está relacionada com a reação peritetóide, a primeira etapa deve ser muito mais rápida que a segunda. Com o aumento na concentração de Mn a reação de decomposição da fase martensítica torna-se mais lenta, aumentando a sua energia de ativação e, conseqüentemente, o valor da energia de ativação aparente obtido a partir dos cálculos usando a equação de JMA.

O aumento na energia de ativação da etapa associada com a decomposição da fase martensítica com o aumento da concentração de Mn deve ser devido ao aumento no número de pares atômicos Al-Mn e Cu-Mn. Como descrito pelos valores do parâmetro cinético n , a decomposição da fase martensítica está associada com crescimento controlado por difusão. Neste caso, os átomos que contribuem para a formação das fases α e γ_2 são em sua maioria Cu e Al. Considerado que a eletronegatividade de Pauling para os átomos de Cu, Al e Mn são respectivamente 1,90; 1,61 e 1,55 a difusão dos átomos de Cu será menos intensa que a do Al, em relação ao Mn. Com o aumento na concentração de Mn e sua forte interação com os átomos de Cu e Al, o transporte destes átomos através do sistema torna-se mais lento, o que aumenta a energia de ativação para a reação de decomposição da fase martensítica.

Figura 29. Curvas de variação da fração transformada em função do tempo de envelhecimento.



Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 30. Gráficos de $\ln[-\ln(1-y)]$ em função de $\ln t$.**Fonte:** Elaborado pela Autora.**Tabela 4.** Valores dos parâmetros cinéticos obtidos para a liga Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag usando a equação de JMA.

Temperaturas	200 °C		250 °C		350 °C		400 °C		Ea/(kJmol ⁻¹)
Parâmetros	n	k/(s ⁻¹)	n	k/(s ⁻¹)	n	k/(s ⁻¹)	n	k/(s ⁻¹)	
Valores	1,55	1,55x10 ⁻¹⁰	2,71	1,84x10 ⁻⁹	2,18	7,08x10 ⁻⁸	3,41	1,13x10 ⁻⁷	

Fonte: Elaborado pela Autora.

Tabela 5. Valores dos parâmetros cinéticos obtidos para a liga Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag usando a equação de JMA.

Temperaturas	250 °C		350 °C		400 °C		450 °C		Ea/(kJmol ⁻¹)
Parâmetros	n	k/(s ⁻¹)	n	k/(s ⁻¹)	n	k/(s ⁻¹)	n	k/(s ⁻¹)	(84,0 ± 8,0)
Valores	3,47	5,24x10 ⁻¹⁰	5,40	1,45x10 ⁻⁸	3,36	2,57x10 ⁻⁸	5,13	1,38x10 ⁻⁷	

Fonte: Elaborado pela Autora.

Tabela 6. Valores dos parâmetros cinéticos obtidos para a liga Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag usando a equação de JMA.

Temperaturas	200 °C		250 °C		350 °C		400 °C		Ea/(kJmol ⁻¹)
Parâmetros	n	k/(s ⁻¹)	n	k/(s ⁻¹)	n	k/(s ⁻¹)	n	k/(s ⁻¹)	(155,0 ± 3,0)
Valores	3,76	2,03x10 ⁻¹³	4,59	8,08x10 ⁻¹²	3,78	3,15x10 ⁻⁹	6,06	2,06x10 ⁻⁸	

Fonte: Elaborado pela Autora.

Tabela 7. Valores dos parâmetros cinéticos obtidos para a liga Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag usando a equação de JMA.

Temperaturas	200 °C		250 °C		350 °C		400 °C		Ea/(kJmol ⁻¹)
Parâmetros	n	k/(s ⁻¹)	n	k/(s ⁻¹)	n	k/(s ⁻¹)	n	k/(s ⁻¹)	(130 ± 11)
Valores	2,98	1,45x10 ⁻¹²	4,39	1,03x10 ⁻¹¹	5,21	1,94x10 ⁻⁹	3,06	2,26x10 ⁻⁸	

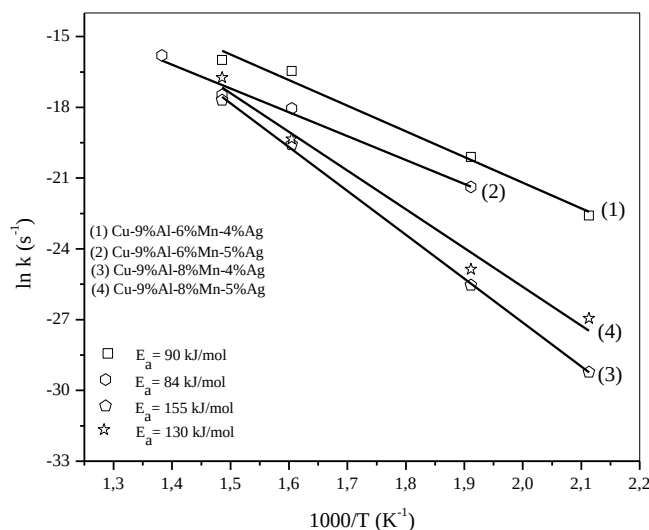
Fonte: Elaborado pela Autora.

Tabela 8. Valores de energia de ativação obtidos a partir da inclinação da reta obtida no gráfico de $\ln k$ vs. $1/T$.

Liga	E_a (kJmol ⁻¹)
Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag	90,0 ± 7,0
Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag	84,0 ± 8,0
Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag	155,0 ± 3,0
Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag	130,0 ± 11,0

Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 32. Gráficos de $\ln k$ em função do inverso da temperatura absoluta.



Fonte: Elaborado pela Autora.

5. Conclusões

Os resultados obtidos para as ligas Cu-9%Al-6%Mn-4%Ag, Cu-9%Al-6%Mn-5%Ag, Cu-9%Al-8%Mn-4%Ag e Cu-9%Al-8%Mn-5%Ag, inicialmente submetidas a recozimento prolongado, mostraram que as fases presentes e as transições de fase observadas são as mesmas previstas no diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al-Mn. Além dessas fases, foi observada a presença de uma fase rica em Ag, cuja precipitação ocorre durante o processo de recozimento. Esses precipitados se localizam preferencialmente nos contornos de grão e sua solubilização ocorre no intervalo de temperaturas entre 600 e 700 °C.

Para as ligas inicialmente submetidas a têmpera, os resultados obtidos por DSC mostraram que as adições de Ag não alteram significativamente o comportamento das ligas estudadas. A decomposição da fase martensítica no sistema avaliado corresponde a um conjunto de reações competitivas associado com a formação da fase $\beta_1(\text{DO}_3)$ e das fase α , γ_2 e T_3 a partir da fase martensítica. A reação de precipitação da fase rica em Ag apenas ocorre após a decomposição total da fase martensítica, indicando que a presença da fase martensítica retarda a precipitação da fase rica em prata.

A análise do processo de decomposição da fase martensítica, utilizando os métodos não-isotérmico e isotérmico mostrou que, em cada caso, esse processo envolve reações diferentes. Durante o aquecimento contínuo, a fase martensítica se transforma em $\beta_1(\text{DO}_3)$ e

parte desta fase β_1 se decompõe em α , γ_2 e T_3 , enquanto que no envelhecimento, além destas reações ocorre a reação peritetóide $\alpha + \gamma_2 \rightarrow \alpha_2$.

Análise dos valores de energia de ativação obtidos a partir do método não-isotérmico permitiu observar que durante o aquecimento contínuo a reação de decomposição da fase martensítica deve ser perturbada principalmente pela presença de Ag. Os valores de energia de ativação obtidos a partir do método isotérmico mostraram que o processo de decomposição da fase martensítica deve ser influenciado principalmente pela presença de Mn. As adições de Ag devem estar deslocando a concentração de equilíbrio do sistema para teores mais elevados de Al, o que facilita a formação da fase γ_2 e diminui a energia de ativação. Os maiores valores de E_a obtidos com o aumento da concentração de Mn devem ser devido a forte interação dos átomos de Mn com os átomos de Cu e Al. Desta forma, o aumento da quantidade de Mn está dificultando o transporte destes átomos através do sistema, promovendo o aumento da energia de ativação para a reação de decomposição da fase martensítica. Sendo assim, o processo de decomposição da fase martensítica observado durante o envelhecimento das amostras é um pouco diferente daquele observado por DSC e valores de energia de ativação diferentes foram obtidos pelas diferentes técnicas.

Referências

- 1 SANTOS, R. G. dos. **Transformações de fases em materiais metálicos**. Campinas: Ed. UNICAMP, 2006.
- 2 SILVA, R. A. G. da. **Estudo da cinética de decomposição da fase martensítica na liga Cu-10%Al com adições de Ag**. 2008. 131 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- 3 SHEWMON, P. G. **Transformations in metals**. New York: McGraw-Hill, 1969. p. 37-38.
- 4 SERVI, I. S.; TURNBULL, D. Thermodynamics and kinetics of precipitation in the copper-cobalt system. **Acta Metallurgica**, v. 14, n. 2, p. 161-169, 1966.
- 5 MITTEMEIJER, E. J.; VAN GENT, A.; VAN DER SHAAF, P. J. Analysis of transformations kinetics by nonisothermal dilamotemtry. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 17, n. 8, p. 1441-1445, 1986.
- 6 BURKE, J. **Kinetics of phase transformations in metals**. London: George Allen, 1965.
- 7 SUTOU, Y. et al. Effects of ageing on bainitic and thermally induced martensitic transformations in ductile Cu–Al–Mn-based shape memory alloys. **Acta Materialia**,

v. 57, p. 5748-5758, 2009.

8 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.

9 BORCHARDT, H. J; DANIELS, F. The application of differential thermal analysis to the study of reaction kinetics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, p. 41, 1957.

10 KISSINGER, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1702-1706, 1957.

11 BUDRUGEAC, P.; SEGAL, E. Applicability of the Kissinger equation in thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 88, p. 703-707, 2007.

12 KAINUMA, K. et al. Thermoelastic martensite and shape memory effect in ductile Cu-Al-Mn alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27, p. 2187-2195, 1996.

13 KAINUMA, R. et al. Phase equilibria and Heusler phase stability in the Cu-rich portion of the Cu-Al-Mn system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 266, p. 191-200, 1998.

14 OBRADÓ, E. et al. Order-disorder transitions of Cu-Al-Mn shape memory alloys. **Physical Review B**, v. 58, n. 21, p. 14245-14255, 1998.

15 BOUCHARD, M.; THOMAS, G. Phase transitions and modulated structures in ordered (Cu-Mn)₃Al. **Acta Metallurgica**, v. 23, p. 1485-1500, 1975.

16 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G. Effect of Ag additions on the reverse martensitic transformation in the Cu-10mass%Al alloy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 83, n. 1, p. 241-246, 2006.

17 VANDER VOORT, G. F. Metallography and microstructures. In: ALIYA, D.; LAMPMAN, S. **Physical metallurgical concepts in interpretation of microstructures**. Materials Park: ASM International, 2004. v. 9, p. 778.

18 KOZUBSKI, R.; SOLTYS, J. Decomposition of β -phase in the Heusler alloy Cu_{2.00}Mn_{1.00}Al_{1.00}. **Journal of Materials Science**, v. 17, p. 1441-1446, 1982.

19 CHRISTIAN, J. W. **The theory of transformations in metals and alloys-part I**. Oxford: Pergamon Press, 1975. p. 12.

20 BARAM, J.; ERUKHIMOVITICH, V. Application of thermal analysis methods to nucleation and growth transformation kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 29, p. 81-84, 1997.

21 HENDERSON, D. W. Thermal analysis of non-isothermal crystallization kinetics in glass forming liquids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 30, p. 301-315, 1979.

22 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.

23 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.