

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
UNESP**

**Estudo do Efeito das Adições de Ag na Cinética da
Transformação Martensítica Reversa na Liga
Cu-11%Al**

Aroldo Geraldo Magdalena

Dissertação de Mestrado

Prof. Dr. Antonio Tallarico Adorno

Orientador

**Araraquara
2010**

AROLDO GERALDO MAGDALENA

Estudo do Efeito das Adições de Ag na Cinética da
Transformação Martensítica Reversa na Liga Cu-11%Al

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

Orientador: Prof. Dr. Antonio Tallarico Adorno

Araraquara
2010

FICHA CATALOGRÁFICA

M178e Magdalena, Aroldo Geraldo
 Estudo do efeito das adições de Ag na cinética da transformação
 martensítica reversa na liga Cu-11%Al / Aroldo Geraldo Magdalena. –
Araraquara : [s.n], 2010
 104 f. : il.

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

 1. Físico-química. 2. Análise térmica. 3. Ligas de Cu-Al-Ag.
 4. Transição eutetóide. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara

Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

AROLDO GERALDO MAGDALENA

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

Araraquara, 19 de janeiro de 2010.

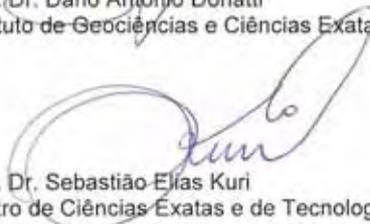
BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Dr. Dario Antonio Donatti
Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP, Rio Claro



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

Aroldo Geraldo Magdalena

1. Dados Pessoais

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

2. Formação Acadêmica

- 2.1. Licenciatura em Química, concluída em dezembro de 2007, Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

3. *Projetos Científicos*

- 3.1. *Nome:* “Estudo da cinética de reações em ligas de Cu-Al e Cu-Al-Ag”,
Período: 08/2005 a 04/2006; *Agência Financiadora:* CNPq-Pibic (Iniciação Científica); *Situação:* Concluído.
- 3.2. *Nome:* “Estudo da cinética de decomposição eutetóide na liga Cu-9%Al com adições de Ag” *Período:* 05/2006 a 12/2007; *Agência Financiadora:* FAPESP (Iniciação Científica); *Situação:* Concluído. (nº processo: 2005/04430-3).
- 3.3. *Nome:* “Estudo do efeito das adições de Ag na cinética da transformação martensítica reversa na liga Cu-11%Al.” *Período:* 03/2008 a 02/2010; *Agência Financiadora:* FAPESP (Mestrado); *Situação:* Em Andamento. (nº processo: 2007/05849-3).

4. *Trabalhos publicados*

- 4.1. A. G. Magdalena, A. T. Adorno, R. A. G. Silva, T. M. Carvalho, “Effect of Al and Ag concentrations on the thermal behavior of the Cu-10%Al and Cu-11%Al alloys” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 97 (1), p. 47-51, 2009.
- 4.2. T. M. Carvalho, R. A. G. Silva, A. T. Adorno, A. G. Magdalena, “Ag-rich phase precipitation in the Cu-9%Al with Ag additions” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 97 (1), p. 53-56, 2009.
- 4.3. R. A. G. Silva, A. G. Magdalena, T. M. Carvalho, “ Reação de precipitação de Ag na liga Cu-8%Al-6%Ag” *Eclética Química*, v. 33 p. 63-70, 2008.
- 4.4. A. T. Adorno, R. A. G. Silva, A. G. Magdalena, “Diffusion and interface

controlled reactions in α -(Cu-Al-Ag) alloys” *Journal Alloys and Compounds*, v. 441, p. 119-123, 2007.

- 4.5. A. T. Adorno, R. A. G. Silva, A. G. Magdalena, “Thermal behavior of α -(Cu-Al-Ag) alloys” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 87, p. 759-762, 2007.

Dedico...

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

Agradecimentos...

- **A Deus que sempre está ao meu lado em todos os momentos.**
- **A minha mãe e meu pai e minha família pela oportunidade de estudar e pelo apoio em todos os momentos.**
- **Ao prof. Dr. Antonio Tallarico Adorno pela orientação, amizade e convivência durante o tempo de trabalho.**
- **A minha noiva Pâmela pela convivência e apoio em todos os momentos.**
- **Ao grupo de materiais metálicos pela amizade, convivência e companheirismo, em especial a Thaisa Mary Carvalho.**
- **Ao Prof. Dr. Ricardo Alexandre Galdino da Silva da Universidade Federal de Sergipe pela convivência e amizade.**
- **Aos funcionários do Departamento de Físico-Química pela convivência, em especial ao Ricardo José Giagio, Neide Aparecida Felício Perruci, Sebastião Anésio Dametto, Maria Helana de Bello Dametto e Carmen de Fátima Guilardi.**
- **Aos funcionários do Instituto de Química pela convivência.**
- **Em especial a todos os professores que contribuíram para a minha formação.**
- **Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Guastaldi por permitir a utilização do microscópio óptico do seu laboratório.**
- **Ao LNLS pelas medidas de difração de raios X in situ.**
- **À FAPESP pela bolsa concedida**

Pegadas na areia

Uma noite eu tive um sonho...

Sonhei que estava andando na praia com o Senhor e através do céu, passavam cenas da minha vida.

Para cada cena que passava, percebi que eram deixados dois pares de pegadas na areia: um era meu e o outro era do Senhor.

Quando a última cena passou diante de nós, olhei para trás, para as pegadas na areia e notei que muitas vezes, no caminho da minha vida, havia apenas um par de pegadas na areia.

Notei também que isso aconteceu nos momentos mais difíceis e angustiosos do meu viver. Isso me aborreceu deveras e perguntei então ao Senhor:

Senhor, Tu me disseste que, uma vez que resolvi te seguir, Tu andarias sempre comigo, em todo o caminho. Contudo, notei que durante as maiores atribulações do meu viver, havia apenas um par de pegadas na areia. Não compreendo porque nas horas em que eu mais necessitava de Ti, Tu me deixaste sozinho.

O Senhor me respondeu:

Meu querido filho. Jamais eu te deixaria nas horas de provas e de sofrimento. Quando viste, na areia, apenas um par de pegadas, eram as minhas. Foi exatamente aí que eu te carreguei nos braços.

Do livro "Pegadas na areia" - Margareth Fishback Powers

RESUMO

Neste trabalho estudou-se o efeito das adições de 4, 6, 8 e 10% de prata (m/m) na cinética da transformação martensítica reversa na liga Cu-11%Al, utilizando-se metalografia por microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difratometria de raios X (DRX), análise por dispersão de energia de raios X (EDX) e medidas de variação da microdureza com a temperatura e o tempo. Os resultados obtidos indicaram que a presença da prata perturba a reação de decomposição $\beta \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ no resfriamento lento e retarda a reação de decomposição $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ na têmpera. Os resultados sobre a formação da fase β de alta temperatura indicaram que esta fase pode ser nanoestruturada e a prata atua modificando o tamanho dos nanocristalitos da fase β . Os resultados de microdureza indicaram que o limite de solubilidade de Ag na fase martensítica está entre 6 a 8%Ag. Foi possível verificar a ocorrência de duas reações no mesmo intervalo de temperatura, mas que podem ser separadas por técnicas experimentais distintas: DSC (precipitação da fase α a partir da fase martensítica) e medidas de variação da microdureza em função da temperatura de têmpera (ordenamento da fase martensítica). Os resultados obtidos no envelhecimento das ligas indicaram que não ocorreu a reação de decomposição da fase martensítica, conseqüentemente a transformação martensítica reversa $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ e a decomposição $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ também não ocorreram, indicando que a fase martensítica foi estabilizada no intervalo de tempo e temperatura considerados. Durante o envelhecimento, as reações observadas foram o ordenamento da fase martensítica e, para temperaturas acima de 400 °C a precipitação da fase α a partir da fase martensítica. Na primeira reação, a prata deve atuar aniquilando as vacâncias produzidas na têmpera e elevando assim a energia de ativação para o processo de ordenamento; na segunda reação as adições de Ag atuam como catalisador, diminuindo a energia de ativação.

Palavras-chave: transição eutetóide, transformação martensítica, comportamento térmico, ligas de Cu-Al, adições de Ag,

ABSTRACT

In this work, the influence of additions of 4, 6, 8 and 10wt.%Ag in the kinetics of the reverse martensitic transformation in the Cu-11wt.%Al alloy was studied using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray analysis (EDX) and microhardness changes measurements with temperature and time. The results indicated that the presence of Ag disturbs the $\beta \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ decomposition reaction during slow cooling and retards the $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ decomposition reaction on quench. Results about the formation of the high temperature β phase indicated that this phase may be nanostructured and the presence of Ag changes the nanocrystallites size. Results from microhardness measurements indicated that the Ag solubility limit on the martensitic phase is between 6 and 8wt.%Ag. It was possible to observe the presence of two different reactions in the same temperature range, which could be separated using two distinct techniques: DSC (α phase precipitation from the martensitic phase) and microhardness measurements changes with quench temperature (martensitic phase ordering). Results obtained on ageing indicated that the martensitic phase decomposition reaction did not occurred in the time and temperature range considered and so, the $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ reverse martensitic transformation and the $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ decomposition reaction also did not occurred, thus indicating an stabilization of the martensitic phase. Reactions observed on ageing was the martensitic phase ordering and, for temperatures from 400 °C α phase precipitation from the martensitic phase. In the former reaction Ag seems to act as a sink for quenched vacancies, thus increasing the activation energy for the ordering process and in the latter Ag additions seems to catalyze the reaction, thus decreasing the activation energy.

Keywords: eutectoid transition; martensitic transformation; thermal behavior,

Cu-Al alloys; Ag additions.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento:
a) 5 °Cmin⁻¹, b) 10 °Cmin⁻¹, c) 20 °Cmin⁻¹ e d) 30 °Cmin⁻¹,
para a liga Cu-11%Al inicialmente submetida a recozimento
prolongado. 35
- Figura 2 - Região rica em Cu do diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al⁶⁵. 36
- Figura 3 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento:
a) 5 °Cmin⁻¹, b) 10 °Cmin⁻¹, c) 20 °Cmin⁻¹ e d) 30 °Cmin⁻¹,
para a liga Cu-11%Al-4%Ag inicialmente submetida a
recozimento prolongado. 36
- Figura 4 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento:
a) 5 °Cmin⁻¹, b) 10 °Cmin⁻¹, c) 20 °Cmin⁻¹ e d) 30 °Cmin⁻¹,
para a liga Cu-11%Al-6Ag inicialmente submetida a
recozimento prolongado. 37
- Figura 5 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento:
a) 5 °Cmin⁻¹, b) 10 °Cmin⁻¹, c) 20 °Cmin⁻¹ e d) 30 °Cmin⁻¹,
para a liga Cu-11%Al-8Ag inicialmente submetida a
recozimento prolongado. 38
- Figura 6 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento:
a) 5 °Cmin⁻¹, b) 10 °Cmin⁻¹, c) 20 °Cmin⁻¹ e d) 30 °Cmin⁻¹,
para a liga Cu-11%Al-10%Ag inicialmente submetida a
recozimento prolongado. 39
- Figura 7 - Porção ampliada das curvas DSC obtidas com razão de
aquecimento igual a: a) 5,0 °Cmin⁻¹, b) 10 °Cmin⁻¹,
c) 20 °Cmin⁻¹ e d) 30 °Cmin⁻¹. 40
- Figura 8 - Difrátogramas de raios X obtidos para as ligas
estudadas submetidas a recozimento prolongado. 41
- Figura 9 - Micrografias ópticas obtidas para as amostras
submetidas a recozimento prolongado:
fase α (fase clara) e fase ($\alpha+\gamma_1$) (fase escura) 42
- Figura 10 - Micrografias eletrônicas de varredura (BEI) obtidas
para as amostras submetidas a recozimento prolongado. 43
- Figura 11 - Espectro de EDX obtido na região clara (precipitados)
da liga Cu-11%Al-8%Ag mostrado na figura 10. 43

Figura 12 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento: (a) 5,0 °Cmin ⁻¹ , (b) 10 °Cmin ⁻¹ , (c) 20 °Cmin ⁻¹ e (d) 30 °Cmin ⁻¹ , para a liga Cu-11%Al inicialmente submetida a têmpera a partir de 900 °C.	45
Figura 13 - Porção ampliada das curvas DSC da figura 11 no intervalo de 200 a 350 °C obtidas para todas as razões de aquecimento.	46
Figura 14 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento: (a) 5,0 °Cmin ⁻¹ , (b) 10 °Cmin ⁻¹ , (c) 20 °Cmin ⁻¹ e (d) 30 °Cmin ⁻¹ , para a liga Cu-11%Al-4%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 900 °C.	47
Figura 15 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento: (a) 5,0 °Cmin ⁻¹ , (b) 10 °Cmin ⁻¹ , (c) 20 °Cmin ⁻¹ e (d) 30 °Cmin ⁻¹ , para a liga Cu-11%Al-6%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 900 °C.	48
Figura 16 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento: (a) 5,0 °Cmin ⁻¹ , (b) 10 °Cmin ⁻¹ , (c) 20 °Cmin ⁻¹ e (d) 30 °Cmin ⁻¹ , para a liga Cu-11%Al-8%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 900 °C.	49
Figura 17 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento: (a) 5,0 °Cmin ⁻¹ , (b) 10 °Cmin ⁻¹ , (c) 20 °Cmin ⁻¹ e (d) 30 °Cmin ⁻¹ , para a liga Cu-11%Al-10%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 900 °C.	50
Figura 18 - (a) Porção ampliada das curvas DSC das figuras 12, 14 a 17. (b) Curvas DSC obtidas na razão de aquecimento de 30°Cmin ⁻¹ para as ligas estudadas.	50
Figura 19 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras das ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 900 °C.	52
Figura 20 - Difratoogramas de raios X in situ obtidos nas seguintes condições: (a) temperatura ambiente; (b) 350 °C, (c) 450 °C e (d) 750 °C.(Amostras inicialmente submetidas a têmpera a partir de 900 °C).	53
Figura 21 - Gráfico de variação do tamanho de cristalito da fase β em função da concentração de Ag.	55
Figura 22 - Micrografia eletrônica de varredura obtida para a liga Cu-11%Al submetida a recozimento prolongado.	57

Figura 23 - Gráficos da variação da microdureza em função da concentração de prata para as ligas inicialmente recozidas: (a) fase ($\alpha+\gamma_1$); (b) fase α .	57
Figura 24 - Curvas de variação da microdureza em função da temperatura obtidas para amostras inicialmente submetidas a têmpera a partir de 900°C.	59
Figura 25 - Curvas de variação da microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidas para a liga Cu-11%Al inicialmente submetida a têmpera a partir de 900 °C e em seguida envelhecida nas temperaturas de: a) 200 °C, b) 250 °C, c) 300 °C, d) 350 °C, e) 400 °C, f) 450 °C, g) 500 °C e h) 550°C.	62
Figura 26 - Curvas de variação da microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidas para a liga Cu-11%Al-4%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 900 °C e em seguida envelhecida nas temperaturas de: a) 200 °C, b) 250 °C, c) 300 °C, d) 350 °C, e) 400 °C, f) 450 °C, g) 500 °C e h) 550°C.	63
Figura 27 - Curvas de variação da microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidas para a liga Cu-11%Al-6%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 900 °C e em seguida envelhecida nas temperaturas de: a) 200 °C, b) 250 °C, c) 300 °C, d) 350 °C, e) 400 °C, f) 450 °C, g) 500 °C e h) 550°C.	64
Figura 28 - Curvas de variação da microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidas para a liga Cu-11%Al-8%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 900 °C e em seguida envelhecida nas temperaturas de: a) 200 °C, b) 250 °C, c) 300 °C, d) 350 °C, e) 400 °C, f) 450 °C, g) 500 °C e h) 550°C.	65
Figura 29. Curvas de variação da microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidas para a liga Cu-11%Al-10%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 900 °C e em seguida envelhecida nas temperaturas de: a) 200 °C, b) 250 °C, c) 300 °C, d) 350 °C, e) 400 °C, f) 450 °C, g) 500 °C e h) 550°C.	66
Figura 30 - Micrografias obtidas por microscopia óptica (200X) para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera e em seguida envelhecidas durante 1 minuto a 400°C.	68

Figura 31. Micrografias obtidas por microscopia óptica (200X) para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera e em seguida envelhecidas durante 10 minutos a 400°C.	69
Figura 32 - Micrografias obtidas por microscopia óptica (200X) para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera e em seguida envelhecidas durante 70 minutos a 400°C.	70
Figura 33 - Micrografias obtidas por microscopia óptica (200X) para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera e em seguida envelhecidas durante 100 minutos a 400°C.	71
Figura 34 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (BEI) para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera e em seguida envelhecidas durante 1 minuto a 550°C.	72
Figura 35 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (BEI) para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera e em seguida envelhecidas durante 10 minutos a 550°C.	73
Figura 36 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (BEI) para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera e em seguida envelhecidas durante 100 minutos a 550°C.	74
Figura 37 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (BEI) para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera e em seguida envelhecidas durante 500 minutos a 550°C.	75
Figura 38 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (BEI) para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera e em seguida envelhecidas durante 1000 minutos a 550°C.	76
Figura 39 - Difrátogramas de raios X obtidos para as ligas envelhecidas a 400 °C: (a) Cu-11%Al, (b) Cu- 11%Al-4% Ag, (c) Cu-11%Al-6% Ag, (d) Cu-11%Al-8% Ag e (e) Cu-11%Al-10% Ag.	77
Figura 40 - Difrátogramas de raios X obtidos para as ligas envelhecidas a 550 °C: (a) Cu-11%Al, (b) Cu- 11%Al-4% Ag, (c) Cu-11%Al-6% Ag, (d) Cu-11%Al-8% Ag e (e) Cu-11%Al-10% Ag.	78
Figura 41 - Gráficos da fração transformada (y) em função da temperatura de envelhecimento obtidos a partir da eq.(19) e das curvas de envelhecimento das figuras 25 a 29, considerando a região de aumento da microdureza com a temperatura, para as ligas: (a) Cu-11%Al, (b) Cu-11%Al- 4% Ag, (c) Cu-11%Al-6% Ag, (d) Cu-11%Al-8% Ag e (e) Cu-11%Al-10% Ag.	84

- Figura 42 - Curvas de variação do tempo necessário para que metade da transformação (reação de ordenamento da fase martensítica) ocorra ($t_{1/2}$) em função da temperatura de envelhecimento para as ligas: (a) Cu-11%Al, (b) Cu-11%Al-4%Ag, (c) Cu-11%Al-6%Ag, (d) Cu-11%Al-8%Ag e (e) Cu-11%Al-10%Ag. 85
- Figura 43 - Gráficos de $\ln t_{1/2}$ em função de $1000/T$, utilizados para obter as energias de ativação (ordenamento da fase martensítica) para as ligas estudadas: (a) Cu-11%Al, (b) Cu-11%Al-4%Ag, (c) Cu-11%Al-6%Ag, (d) Cu-11%Al-8%Ag e (e) Cu-11%Al-10%Ag. 86
- Figura 44 - Gráfico da variação da energia de ativação em função da concentração de Ag para a reação de ordenamento da fase martensítica. 87
- Figura 45 - Gráficos da fração transformada (y) em função da temperatura de envelhecimento para reação de precipitação da fase α na fase martensítica, como mostrado nas curvas de envelhecimento das figuras 25 a 29, para as ligas: (a) Cu-11%Al, (b) Cu-11%Al-4%Ag, (c) Cu-11%Al-6%Ag, (d) Cu-11%Al-8%Ag e (e) Cu-11%Al-10%Ag. 89
- Figura 46 - Curvas de variação do tempo necessário para que metade da transformação (reação de precipitação da fase α a partir da fase martensítica) ocorra ($t_{1/2}$) em função da temperatura de envelhecimento para as ligas: (a) Cu-11%Al, (b) Cu-11%Al-4%Ag, (c) Cu-11%Al-6%Ag, (d) Cu-11%Al-8%Ag e (e) Cu-11%Al-10%Ag. 90
- Figura 47. Gráficos de $\ln t_{1/2}$ em função de $1000/T$, utilizados para obter as energias de ativação (reação de precipitação da fase α a partir da fase martensítica) para as ligas estudadas: (a) Cu-11%Al, (b) Cu-11%Al-4%Ag, (c) Cu-11%Al-6%Ag, (d) Cu-11%Al-8%Ag e (e) Cu-11%Al-10%Ag. 91
- Figura 48 - Gráfico da variação da energia de ativação em função da concentração de Ag, para a reação de precipitação da fase α a partir da fase martensítica. 92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Massas da ligas utilizadas na digestão.	28
Tabela 2 - Valores teórico e experimental das concentrações de Cu, Al e Ag em ppm ou mg/L.	31
Tabela 3 - Composição nominal e química para as ligas estudadas.	32
Tabela 4. Conversão da concentração em massa (m/m) para % em átomos, considerando 100 g da liga Cu-11%Al-4%Ag.	34
Tabela 5 - Composição nominal em peso (m/m) e composição nominal em porcentagem em átomos.	34
Tabela 6 - Valores das energias de ativação (kJmol^{-1}) para as ligas estudadas.	87
Tabela 7 - Valores das energias de ativação (kJmol^{-1}) para a precipitação da fase α a partir da fase martensítica.	92

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
1.1. Cobre e suas ligas	19
1.2. Transformações de fase	20
1.3. Transformações de fase no sistema Cu-Al	22
1.4. Adições de Ag às ligas do sistema Cu-Al	23
1.5. Análise da cinética isotérmica das transformações de fase	23
1.6. Medidas de dureza como ferramenta no estudo da cinética das transformações de fase	25
2. OBJETIVOS	27
3. PARTE EXPERIMENTAL	27
4. ANÁLISE QUÍMICA	28
4.1. Conversão da concentração nominal em massa para a concentração em porcentagem em átomos	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1. Efeito das adições de Ag nas transições estáveis da liga Cu-11%Al	34
5.2. Efeito das adições de Ag nas transições metaestáveis da liga Cu-11%Al	44
5.3. Influência de adições de Ag na variação da microdureza da liga Cu-11%Al	56
5.4. Influência de adições de Ag no envelhecimento da liga Cu-11%Al	61
5.5. Influência de adições de Ag na cinética isotérmica de envelhecimento da liga Cu-11%Al	80
6. CONCLUSÕES	93
REFERÊNCIAS	96

1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Cobre e suas ligas

O cobre é possivelmente o metal há mais tempo utilizado pela humanidade. Registros históricos citam a utilização do bronze (liga cobre-estanho) nos primórdios da civilização, anterior mesmo à descoberta e ao uso do ferro. Entretanto, atualmente o cobre é apenas o terceiro metal mais usado, atrás do ferro e do alumínio, sendo que este último ultrapassou o cobre somente nas últimas décadas, após a Segunda Guerra Mundial. Diversos fatores podem explicar esse fenômeno, mas provavelmente o mais consistente está relacionado com o custo, uma vez que o cobre está presente na crosta terrestre em quantidades muito menores do que os dois metais mais utilizados. Entretanto, para determinadas aplicações, o cobre comercialmente puro e as ligas de cobre ainda são insuperáveis, devido às suas características físicas e químicas muito peculiares¹.

O cobre, quando não se encontra na forma de ligas, é tão mole e dúctil que é muito difícil de ser usinado; ainda, ele possui uma capacidade quase ilimitada de ser submetido à deformação plástica a frio. Além disso, ele é altamente resistente à corrosão em diversos ambientes, que incluem a atmosfera ambiente, a água do mar e alguns produtos químicos industriais. As propriedades mecânicas e a resistência à corrosão do cobre podem ser aprimoradas pela formação de ligas. A maioria das ligas de cobre não pode ser endurecida, ou ter a sua resistência mecânica melhorada através de procedimentos de tratamento térmico; conseqüentemente, a deformação plástica a frio e/ou a formação de ligas por solução sólida devem ser utilizadas para melhorar essas propriedades mecânicas².

As ligas de cobre mais comuns são os latões, onde o zinco, na forma de uma impureza substitucional, é o elemento de liga predominante. Como pode ser observado no diagrama de fases do sistema Cu-Zn³, a fase α é estável para concentrações de até aproximadamente 35%Zn em peso. Essa fase possui uma estrutura cristalina cfc e os latões α são relativamente moles, dúcteis e facilmente submetidos a deformação plástica a frio. As ligas de latão que possuem um teor de zinco mais elevado contêm tanto as fases α quanto β' à temperatura ambiente. A fase β' possui uma estrutura cristalina mais ordenada e é mais dura e mais resistente do que a fase α ; conseqüentemente, as ligas

($\alpha + \beta'$) são, em geral, deformadas a quente. Alguns tipos de latões mais usuais são: o latão amarelo, o latão naval, o latão cartucho, o metal muntz e o metal douradura. Alguns dos usos mais comuns das ligas de latão incluem as bijuterias, cápsulas para cartuchos, radiadores automotivos, instrumentos musicais, embalagens para componentes eletrônicos e moedas².

Os bronzes são ligas de cobre com vários outros elementos, incluindo o estanho, o alumínio, o silício e o níquel. Essas ligas são mais resistentes do que os latões, porém ainda possuem elevado nível de resistência à corrosão. Em geral elas são utilizadas quando, além de uma alta resistência à corrosão, são exigidas também boas propriedades de tração.

As ligas de cobre, endurecíveis por precipitação, mais comuns são as ligas de Cu-Be. Elas possuem uma excelente combinação de propriedades: limites de resistência à tração em torno de 1400 MPa (200.000 psi), excelentes propriedades elétricas e de resistência à corrosão, além de resistência à abrasão quando lubrificadas de maneira adequada; elas podem ser fundidas e deformadas a quente ou a frio. São obtidas resistências elevadas através de tratamento térmico de endurecimento por precipitação. As aplicações dessas ligas incluem os mancais e as buchas do trem de pouso de aeronaves a jato, molas e instrumentos cirúrgicos e dentários².

As ligas binárias de Cu-Al são provavelmente as mais estudadas dentre as ligas à base de cobre³⁻⁵. Essas ligas são mais baratas e apresentam boas propriedades mecânicas, dependendo da concentração de alumínio. A adição de alumínio ao cobre provoca mudanças na sua microestrutura, estrutura cristalina e introduz mudanças nas suas propriedades. A liga Cu-Al é interessante tanto do ponto de vista acadêmico quanto tecnológico, com propriedades que dependem fundamentalmente da sua composição e das fases presentes.

1.2. Transformações de fase

As transformações de fase em ligas metálicas podem ser classificadas em dois tipos principais: mudanças polimórficas e reações de precipitação. No primeiro tipo ocorre uma mudança na estrutura cristalina dos metais, o que afeta todos os átomos da liga e, no segundo, as ligas são constituídas de elementos solúveis no metal-base a

temperaturas elevadas, mas que precipitam a temperaturas mais baixas. Em todas as mudanças polimórficas e na maioria das reações de precipitação ocorre a migração de uma interface entre duas fases cristalinas e essa migração pode ocorrer de duas formas distintas: ou os átomos se movimentam por saltos ao acaso termicamente ativados através da interface, correspondendo a um mecanismo difusivo ou a fase produto cresce no interior da fase matriz, por um movimento coordenado de cisalhamento de todos os átomos na interface, correspondendo a um mecanismo não-difusivo.

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

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

1.3. Transformações de fase em ligas do sistema Cu-Al

Um dos tipos principais de transformação difusiva é a decomposição eutetóide, da qual o exemplo mais importante é a reação “perlítica” e, na maioria dos eutetóides metal-metal, como Cu-Al, o percurso principal da difusão é aquele ao longo do contorno em movimento. No tratamento inicial do problema difusional, dado por Zener, foi admitido que a difusão ocorresse no sentido decrescente do gradiente de soluto entre os centros das lamelas adjacentes. O gradiente médio é inversamente proporcional ao espaçamento lamelar. A velocidade de crescimento da fase complexa ($\alpha + \gamma_1$) inicialmente aumenta com o sub-resfriamento, devido ao efeito da temperatura no espaçamento das lamelas e à variação na concentração da fase matriz. Entretanto, o coeficiente de difusão decai exponencialmente com a temperatura, de modo que, embora a velocidade de crescimento eutetóide aumente inicialmente com o sub-resfriamento, ela atinge logo um máximo, e então a velocidade de crescimento diminui rapidamente no intervalo de temperatura onde a difusão torna-se bastante lenta⁶.

No sistema Cu-Al várias transformações de fase podem ser observadas. Sabe-se que durante o resfriamento lento, a partir de altas temperaturas, a fase β passa por uma transformação eutetóide $\beta \leftrightarrow (\alpha + \gamma_1)$. A fase α , solução sólida de alumínio e cobre, em temperaturas abaixo de 340°C forma a fase ordenada α_2 ⁵. Essas transformações são reversíveis durante o aquecimento, e a seqüência das transformações é então $(\alpha_2 + \gamma_1) \leftrightarrow (\alpha + \gamma_1) \leftrightarrow \beta$. As ligas nas quais a fase β ccc, de altas temperaturas, é transformada em martensita durante a têmpera, têm sido objeto de várias pesquisas⁷⁻³³. Isto é devido ao fato desses sistemas com transformações martensíticas possuírem propriedades mecânicas associadas com a recuperação da forma, tais como “pseudoelasticidade” e o “efeito memória de forma”^{9,10,12,13,15,16,19-21,22-24,29,31,32}. Ligas de cobre e alumínio com concentração entre 9 e 14%Al (m/m), estão entre aquelas que apresentam as transformações martensíticas no resfriamento rápido a partir de altas temperaturas. Quando submetida a têmpera a partir de altas temperaturas, a fase β , em ligas contendo mais que ~ 11%Al (m/m), primeiro ordena-se passando para a fase β_1 e então passa por uma transformação martensítica onde, dependendo da composição, pode-se obter os seguintes tipos de martensita: β_1' , $(\beta_1' + \gamma')$ ou γ' . Também se observa que em ligas com menos de ~ 11%Al (m/m) a fase β passa para uma estrutura do tipo martensítica

desordenada β' cfc^{34,35}. Essas transformações são reversíveis durante o reaquecimento rápido, isto é $\beta_1' \leftrightarrow \beta_1 \leftrightarrow \beta$; entretanto se a fase martensítica, por exemplo, a tipo β_1' , for lentamente aquecida esta transforma-se em β_1 e depois na mistura eutetóide e a seqüência de transformações é então $\beta_1' \leftrightarrow \beta_1 \leftrightarrow (\alpha + \gamma_1) \leftrightarrow \beta$, sendo que uma parte remanescente da fase β_1 será desordenada antes que ocorra a reação eutetóide³⁶. Segundo dados da literatura, a adição de um terceiro elemento a ligas que apresentam a fase martensítica pode aumentar a estabilidade desta fase, contribuindo para o aumento do intervalo onde é estabelecido o “efeito memória de forma”, caso este venha a ocorrer³⁷⁻³⁹.

1.4. Adições de Ag às ligas do sistema Cu-Al

As ligas do sistema Cu-Al-Ag apresentam, em um amplo intervalo de composições, as mesmas fases existentes em ligas binárias do sistema Cu-Al, não sendo observadas fases ternárias intermediárias^{40,41}. Entretanto, as fases das ligas ternárias mostram algumas características e intervalos de estabilidade diferentes daqueles observados nas fases das ligas binárias⁴².

As ligas metálicas à base de cobre contendo alumínio e prata apresentam interesse tecnológico em função de que a adição destes elementos pode melhorar algumas propriedades do cobre, tais como resistência mecânica e às vezes resistência à corrosão. Em função de suas propriedades, as ligas de Cu-Al-Ag também têm interesse, por exemplo, na indústria eletro-eletrônica, no tratamento de água como eletrodos que fornecem íons prata, na confecção de objetos ornamentais e de eletrodos para solda, além de existirem potencialmente outras aplicações. Algumas composições desta liga podem apresentar o efeito memória de forma⁴².

1.5. Análise da cinética isotérmica das transformações de fase

Diversos modelos foram propostos para descrever a cinética das transformações isotérmicas em sistemas sólidos, e dentre eles podemos citar o modelo de Johnson-Mehl-Avrami⁴³, o de Austin-Rickett⁴⁴, o da lei do tempo para o crescimento normal de grãos^{45,46} e a função cinética para reações homogêneas^{47,48}. Todas as funções cinéticas

consideradas nesses modelos são geralmente compostas de dois fatores, o fator velocidade-tempo e o fator de interação mútua (impingement factor), relacionado com a parte não-transformada^{49,50}. A velocidade da transformação é baixa no início, aumenta até um máximo e depois decresce até zero, devido aos efeitos da interferência mútua. As diferentes funções cinéticas mencionadas podem ser obtidas introduzindo-se diferentes fatores de interação mútua, que se relacionam com a diminuição da velocidade da reação devido a essa interação.

Para a análise da cinética de transformações de fase, a variação de uma propriedade física P do material investigado, como dureza, resistividade elétrica ou entalpia, é registrada em função do tempo e da temperatura. A fração transformada y pode ser definida como^{51,52}.

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

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

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

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

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

O expoente n é um parâmetro que depende do mecanismo de nucleação e do processo de crescimento⁵³. 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 nucleação⁵⁰.

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

A dureza, embora não seja uma propriedade fundamental, pode ser considerada como um efeito resultante de diversas propriedades de metais e ligas metálicas e parece estar intimamente relacionada com a resistência nominal à deformação. As medidas de dureza constituem um método não-destrutivo bastante útil para se testar a resistência de um material à deformação e também a eficácia de diversos tratamentos metalúrgicos, como tratamentos térmicos, endurecimento por deformação e outros⁵⁴.

A dureza pode ser definida como a resistência de uma superfície a entalhes localizados, feitos por um entalhador-padrão sob condições padronizadas. Quanto menor for o entalhe feito sob essas condições, maior será a dureza do material. Existem vários testes de medida de dureza, com condições específicas, nos quais a dureza obtida para um metal, embora empírica, pode ser comparada diretamente para vários materiais, com base na resistência relativa à deformação. Dentre estes testes destacam-se os testes de Brinell, da pirâmide de diamante de Vickers e o de Rockwell. Existe grande interesse na medida da dureza de componentes bastante pequenos ou mesmo de fases individuais em uma microestrutura. Esta medida é chamada de microdureza e o tipo de teste de microdureza mais utilizado é o da pirâmide de Vickers, que utiliza como entalhador uma pirâmide de diamante de base quadrada, com ângulo entre as faces $\theta = 136^\circ$. A medida da diagonal D da base da pirâmide, entalhada no material, junto com o valor da carga aplicada F e do seno da metade do ângulo entre as faces, substituídos na relação abaixo, fornecem um número que corresponde à dureza Vickers (H_v)⁵⁴⁻⁵⁶.

$$H_v = \frac{2F \operatorname{sen} \frac{\theta}{2}}{D^2} \quad (4)$$

A cinética isotérmica de uma grande variedade de reações no estado sólido, como citado no item 1.5, pode ser descrita por uma função da forma geral dada pela equação $dy/dt = k^n t^{n-1} (1 - y)$, onde $y(t)$ é a fração transformada, k e n são parâmetros

cinéticos. A velocidade da reação é pequena no início, aumenta até um máximo e então decresce até zero, devido aos efeitos da influência direta de domínios vizinhos nucleados. O fator $(1 - y)$ pode ser visto como uma compensação ao retardo na velocidade de reação, causado por essa influência direta. Admitindo-se k e n como constantes independentes de y e t , a integração da equação geral fornece $\ln(1 / 1 - y) = (kt)^n$. Esta equação fornece uma curva sigmoideal e uma forma equivalente desta equação é $y = 1 - \exp(-kt)^n$, que é conhecida como equação de Johnson-Mehl-Avrami⁵⁷.

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

$$\frac{h - A}{B - A} = \exp[-(kt)^n], \quad \text{ou} \quad h = A + (B - A)\exp[-(kt)^n], \quad (5)$$

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

$$k = A_a \exp(-E_a / KT) \quad (6)$$

onde K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta^{41, 58}.

2. OBJETIVO

Estudar o efeito das adições de Ag na cinética da transformação martensítica reversa na liga Cu-11%Al.

3. PARTE EXPERIMENTAL

As ligas Cu-11%Al, Cu-11%Al-4%Ag, Cu-11%Al-6%Ag, Cu-11%Al-8%Ag e Cu-11%Al-10%Ag, (m/m), foram preparadas em um forno de indução INDUCTOTHERM sob atmosfera de argônio, utilizando-se material de partida com pureza em torno de 99,95% e cadinho de grafite. Dos tarugos obtidos foram cortados discos com cerca de 2,0 mm de espessura, que foram laminados até a deformação de 10% e desbastados até a espessura de 1,0 mm. Essas amostras foram inicialmente submetidas a um recozimento por 120 horas a 850 °C, para homogeneização. Algumas dessas amostras foram novamente recozidas, nas mesmas condições, e em seguida submetidas a têmpera em água gelada, a partir de 900 °C. Os tratamentos térmicos foram efetuados em um forno EDG 3P, com controle de temperatura. As medidas de variação da microdureza com a temperatura e o tempo foram efetuadas utilizando-se um microdurímetro digital BUEHLER MICROMET 2003. As fases presentes nas ligas Cu-11%Al, com e sem adições de Ag, foram identificadas e caracterizadas por difratometria de raios X, utilizando-se um difratômetro Siemens D5000, por microscopia óptica, utilizando-se um microscópio metalográfico Leica DMR com estação de captura e análise de imagem com software Leica Qwin e por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um microscópio Jeol JSM T330A com um microanalisador Noran acoplado. As amostras passaram por um polimento utilizando-se uma politriz GRIBDER POLISHER MINIMET 1000 da BUEHLER e um posterior ataque químico⁵⁹ para revelar sua microestrutura, utilizando-se um reagente com 2 g de Cr₂O₃, 5 ml de HNO₃ e 3 ml de água destilada, para a fase martensítica e com 0,5 g de FeCl₂, 3 ml de HCl, 3 ml de álcool isoamílico, 3 ml álcool etílico e 0,5 ml de H₂O para a fase perlítica ($\alpha + \gamma_1$). Para o estudo do comportamento térmico foi utilizado um equipamento DSC Q-20 da TA Instruments com um sistema de ar comprimido para o resfriamento. A calibração dos pontos de temperatura e da entalpia foi realizada utilizando um padrão de Índio. Foi utilizado um porta-amostras de 5,5 mm de diâmetro por 2,7 mm de profundidade. A célula do DSC foi purgada com gás nitrogênio a uma vazão de 50 mL.min⁻¹. A

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

4. ANÁLISE QUÍMICA

Para obter a composição química das ligas Cu-11%Al, Cu-11%Al-4%Ag, Cu-11%Al-6%Ag, Cu-11%Al-8%Ag e Cu-11%Al-10%Ag foram feitas análises por espectroscopia de absorção atômica. Para a realização das análises foram cortadas laminas das amostras que posteriormente foram pesadas numa balança analítica e as massas das ligas estão mostradas na tabela 1.

Tabela 1 - Massas da ligas utilizadas na digestão.

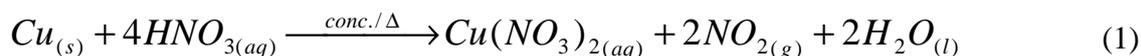
Ligas	Massas (g)
Cu-11%Al	0,3882
Cu-11%Al-4%Ag	0,2482
Cu-11%Al-6%Ag	0,3287
Cu-11%Al-8%Ag	0,3256
Cu-11%Al-10%Ag	0,4256

Para efetuar a digestão das amostras foram colocados num béquer de forma alta: 20,00 mL de água destilada e 20,00 mL de ácido nítrico (HNO₃) 65% (v/v) coberto com vidro de relógio. Os cinco sistemas de béqueres foram colocados em uma capela e aquecidos em um aquecedor elétrico na temperatura de 50 °C e mantidos nesta temperatura por cerca de uma hora.

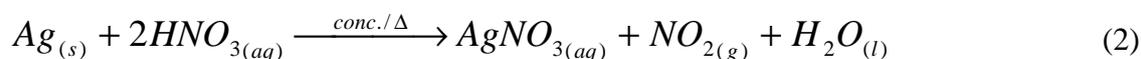
O ácido nítrico é um poderoso agente oxidante e esta é a propriedade mais importante deste ácido, que pode assim agir em soluções concentradas, diluídas ou muito diluídas. Nas soluções concentradas o nitrogênio se reduz principalmente a NO₂ e nas soluções diluídas, principalmente a NO. Nas soluções muito diluídas e diante de metais ativos (zinco, ferro, etc.) o nitrogênio se reduz, principalmente, a NH₃. Na verdade, o nitrogênio se reduz em qualquer caso a uma mistura de NO₂, NO, NH₃, etc., porém nas reações do ácido nítrico com os metais nobres nunca há liberação de hidrogênio. Isto porque o nitrogênio se reduz com maior facilidade que o hidrogênio.

Na oxidação de metais nobres Cu e Ag e o metal alumínio, há formação de nitrato do metal e desprendimento de NO ou NO₂, dependendo da concentração do ácido. Como na digestão das amostras foi usado ácido concentrado, neste caso deve ocorrer a formação do nitrato do metal e o desprendimento de NO₂⁶⁰⁻⁶².

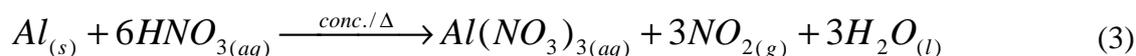
Para o cobre temos:



para a prata:



e para o alumínio:



Então, o cobre, o alumínio e a prata se dissolvem, como verificado nas reações (1), (2) e (3).

Depois da digestão notou-se que a coloração das soluções era verde esmeralda. Passado um certo tempo, observou-se que a coloração das soluções se tornou azulada, característica do nitrato de cobre (II). Esta mudança de coloração é devido ao excesso de ácido nítrico que evaporou na forma de óxido de nitrogênio (NO₂), pois no vidro de relógio apareceram gotículas de coloração castanho-avermelhada, que é característica desse gás.

Após desligado o sistema de aquecimento controlado, foi realizada uma lavagem quantitativa com água destilada no béquer e vidro de relógio e a solução foi colocada em um balão volumétrico de 1,0 L (solução mãe), com o auxílio de um funil e um bastão de vidro. Nos balões volumétricos foi ajustado o menisco com água destilada e feita a homogeneização. A partir da solução mãe foi possível fazer a diluição até alcançar a concentração adequada para iniciar a análise. Os balões finais ou de análise deveriam ter em torno de: 2,5 ppm de Cu, 2,0 ppm de Ag e 50 ppm de Al.

Como as ligas do sistema Cu-Al e Cu-Al-Ag são concentradas foi preciso, na maioria dos casos, fazer diluições a partir da solução mãe. Para a análise do alumínio nas ligas foi utilizada a própria solução mãe. A liga Cu-11%Al-4%Ag foi escolhida para demonstrar os cálculos das concentrações de cobre, alumínio e prata, como segue.

Análise do cobre:

$$0,2482 \text{ g amostra} - 100\% \text{ amostra}$$

$$z \text{ g de Cu} - 85\% \text{ Cu}$$

$$z = 0,21097 \text{ g ou } 210,97 \text{ mg}$$

A massa de cobre obtida na solução mãe, nesta liga, foi de 210,97 mg ou 210,97 ppm. Para alcançar a concentração em torno de 2 ppm, pipetou-se 25,00 mL dessa solução e colocou-se num balão de 500,00 mL; posteriormente acertou-se o menisco com água destilada, e a concentração de cobre neste balão de 500,00 mL foi de :

$$210,97 \times 25,00 = \text{Concentração} \times 500,00$$

$$\text{Concentração} = 10,55 \text{ mg/L ou } 10,55 \text{ ppm de cobre}$$

Como esta concentração de 10,55 ppm, ainda estava muito acima da recomendada, foi realizada outra diluição: pipetou-se 10,00 mL da solução do balão de 500,00 mL para um balão de 50,00 mL e posteriormente acertou-se o menisco com água destilada e foi feita a homogeneização; nesse balão a concentração de cobre foi de:

$$10,55 \times 10,00 = \text{Concentração} \times 50,00$$

$$\text{Concentração} = 2,11 \text{ mg/L ou } 2,11 \text{ ppm de cobre}$$

Esta concentração de 2,11 ppm é ideal para fazer a medida por espectroscopia de absorção atômica.

Análise do alumínio:

$$0,2482 \text{ g amostra} - 100\% \text{ amostra}$$

$$z \text{ g de Al} - 11\% \text{ Al}$$

$$z = 0,0273 \text{ g ou } 27,30 \text{ mg de Alumínio}$$

A massa de alumínio obtida na solução mãe, nesta liga, foi de 27,30 mg ou 27,30 ppm. Como a concentração teórica está próxima daquela recomendada até 50 ppm, o próprio balão da solução mãe serviu para efetuar as medidas de absorção atômica.

Análise da prata:

0,2482 g amostra – 100% amostra

z g de Ag - 4% Ag

z = 0,00993 g ou 9,93 mg de prata

A massa de prata obtida na solução mãe, nesta liga, foi de 9,93 mg/L ou 9,93 ppm. Para alcançar a concentração em torno de 2 ppm pipetou-se 20,00 mL dessa solução e colocou-se num balão de 100,00 mL; posteriormente acertou-se o menisco com água destilada, homogeneizou-se e a concentração de cobre neste balão de 100,00 mL foi de :

$$9,93 \times 20,00 = \text{Concentração} \times 100,00$$

Concentração = 1,93 mg/L ou 1,93 ppm de prata

Como a concentração teórica está próxima daquela recomendada de 2 ppm, este balão de 100,0 L foi utilizado para efetuar as medidas de absorção atômica.

Para as outras 4 composições foram feitos cálculos similares ao demonstrado acima. A tabela 2 mostra os valores teórico e experimental das concentrações de Cu, Al e Ag em ppm ou mg/L para as ligas estudadas. Os valores experimentais foram obtidos por espectroscopia de absorção atômica.

Tabela 2 - Valores teórico e experimental das concentrações de Cu, Al e Ag em ppm ou mg/L.

Ligas /Concentração (ppm)	Cobre		Alumínio		Prata	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
Cu-11%Al	3,455	3,514	42,700	43,315	-	-
Cu-11%Al4%Ag	2,109	2,129	27,300	28,315	1,986	1,928
Cu-11%Al-6%Ag	2,728	2,761	36,157	36,985	1,972	1,953
Cu-11%Al-8%Ag	2,637	2,644	35,816	37,185	2,605	2,655
Cu-11%Al-10%Ag	3,362	3,353	46,816	46,091	2,128	2,237

Com os valores das concentrações dos elementos, pode-se calcular a concentração química de cada elemento nas ligas, como mostrado na tabela 3.

Tabela 3 - Composição nominal e química para as ligas estudadas.

Composição nominal	Composição química
89%Cu-11%Al	90,52%Cu-11,16%Al
85%Cu-11%Al-4%Ag	85,77%Cu-11,41%Al-3,88%Ag
83%Cu-11%Al-6%Ag	83,99%Cu-11,25%Al-5,94%Ag
81%Cu-11%Al-8%Ag	81,20%Cu-11,42%Al-8,15%Ag
79%Cu-11%Al-10%Ag	78,78%Cu-10,83%Al-10,50%Ag

Com a análise química concluímos que a composição química se aproxima bastante da composição nominal para as ligas estudadas. Assim, o processo inicial de pesagem para fundição das amostras foi bem preparado.

O erro experimental observado nestas medidas foi $\leq 5\%$. O erro da técnica de absorção atômica é de 1-2%⁶³, porém pode chegar a 5% com os diversos procedimentos experimentais utilizados para a abertura da amostra. Portanto o erro experimental observado nas medidas de absorção atômica está dentro do limite aceito.

4.1. Conversão da concentração nominal em massa para a concentração em porcentagem em átomos

Considerando as diferentes formas de apresentar a concentração de uma liga metálica em massa ou em porcentagem em átomos, foi feita a transformação da concentração em massa para atômico⁶⁴.

A Tabela 4 mostra os valores de % em átomos para a liga Cu-11%Al-4%Ag e a Tabela 5 mostra esses valores para as demais ligas estudadas neste trabalho. Os cálculos foram feitos de forma similar à da liga Cu-11%Al-4%Ag, mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Conversão da concentração em massa (m/m) para % em átomos, considerando 100 g da liga Cu-11%Al-4%Ag.

	Cobre	Alumínio	Prata
Massa de cada elemento (g)	85	11	4
Átomo de cada elemento	$\frac{85}{63,55}(6,02 \times 10^{23})$	$\frac{11}{26,98}(6,02 \times 10^{23})$	$\frac{4}{107,86}(6,02 \times 10^{23})$
Número de átomos	$(1,34)(6,02 \times 10^{23})$	$(0,41)(6,02 \times 10^{23})$	$(0,037)(6,02 \times 10^{23})$
Total de átomos	$(1,34 + 0,41 + 0,037)(6,02 \times 10^{23}) = (1,787)(6,02 \times 10^{23})$		
% em átomos	$\frac{(1,34)(6,02 \times 10^{23})}{(1,787)(6,02 \times 10^{23})}$	$\frac{(0,41)(6,02 \times 10^{23})}{(1,787)(6,02 \times 10^{23})}$	$\frac{(0,037)(6,02 \times 10^{23})}{(1,787)(6,02 \times 10^{23})}$
	74,98 % em átomos	22,94 % em átomos	2,07 % em átomos

Tabela 5 - Composição nominal em peso (m/m) e composição nominal em porcentagem em átomos.

Composição nominal (m/m)	Composição em porcentagem em átomos (at.%)		
	Cobre	Alumínio	Prata
Cu-11%Al	77,35	22,65	-
Cu-11%Al-4%Ag	74,98	22,94	2,07
Cu-11%Al-6%Ag	73,76	23,08	3,15
Cu-11%Al-8%Ag	72,41	23,37	4,22
Cu-11%Al-10%Ag	71,14	23,52	5,34

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Efeito das adições de Ag nas transições estáveis da liga Cu-11%Al

A figura 1 mostra as curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) obtidas em diferentes razões de aquecimento, 5,0, 10, 20 e 30 °Cmin⁻¹, para as amostras da liga Cu-11%Al previamente submetidas a recozimento prolongado a 850 °C por 120 horas e resfriadas a 1,0 °Cmin⁻¹. Nestas curvas podem-se observar dois eventos térmicos. O pico P₁, endotérmico, em torno de 300 °C está associado com o desordenamento da fase α_2 . O pico P₂, endotérmico, em torno de 575 °C é devido à reação eutetóide reversa $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$ ⁵, conforme esperado a partir do diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al⁶⁵ mostrado na figura 2. Para os dois eventos térmicos distintos, observa-se um aumento na intensidade dos picos com o aumento na razão de aquecimento. A figura 3 mostra as curvas DSC obtidas para a liga Cu-11%Al-4%Ag nas mesmas condições que as curvas da fig.1, e pode-se observar que para essa liga contendo Ag foram detectados os mesmos eventos térmicos observados para a liga sem adição de Ag.

Nas curvas das figuras 4, 5 e 6, correspondentes às ligas Cu-11%Al-6%Ag, Cu-11%Al-8%Ag e Cu-11%Al-10%Ag, respectivamente, foram observados dois picos endotérmicos adicionais. O pico P₃, em torno de 378 °C (Cu-11%Al-6%Ag), 388 °C (Cu-11%Al-8%Ag) e 375 °C (Cu-11%Al-10%Ag) é devido à reação de desordenamento da fase martensítica, $\beta_1' \rightarrow \beta_1$, retida no resfriamento lento. O outro pico adicional P₄, detectado em torno de 517 °C para todas as ligas contendo Ag foi atribuído à transição $\beta_1 \rightarrow \beta$ ⁵. Esses picos adicionais estão relacionados com a fase martensítica β_1' retida durante o resfriamento lento das amostras. A fase martensítica é proveniente da fase β de alta temperatura, que durante o resfriamento forma a fase ordenada β_1 e depois a fase martensítica β_1' por um processo não-difusivo. Como parte da fase β de alta temperatura é retida na forma martensítica, a fração relativa da fase β disponível para produzir a fase complexa $(\alpha + \gamma_1)$ durante o resfriamento lento das amostras é diminuída. Dessa forma, a reação $\beta \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ que ocorre durante o resfriamento lento das amostras é perturbada. Adorno et. al.³⁶ estudaram a liga Cu-9%Al e observaram que após o resfriamento a 1,0 °Cmin⁻¹ a transição $\beta_1 \rightarrow \beta$ não era

verificada para esta concentração de alumínio. Para as ligas Cu-11%Al-6%Ag, Cu-11%Al-8%Ag e Cu-11%Al-10%Ag a razão de resfriamento igual a $1,0\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ não foi suficiente para decompor toda a fase β de alta temperatura. Como não ocorreu a retenção da fase martensítica para as ligas Cu-11%Al e Cu-11%Al-4%Ag, além da razão de aquecimento não ter sido suficiente para decompor a fase β de alta temperatura, a presença da prata nas ligas Cu-11%Al-6%Ag, Cu-11%Al-8%Ag e Cu-11%Al-10%Ag deve estar contribuindo para o retardo da reação de decomposição $\beta \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$, fazendo com que ligas com teor igual ou acima de 6%Ag retenham a fase martensítica, no recozimento.

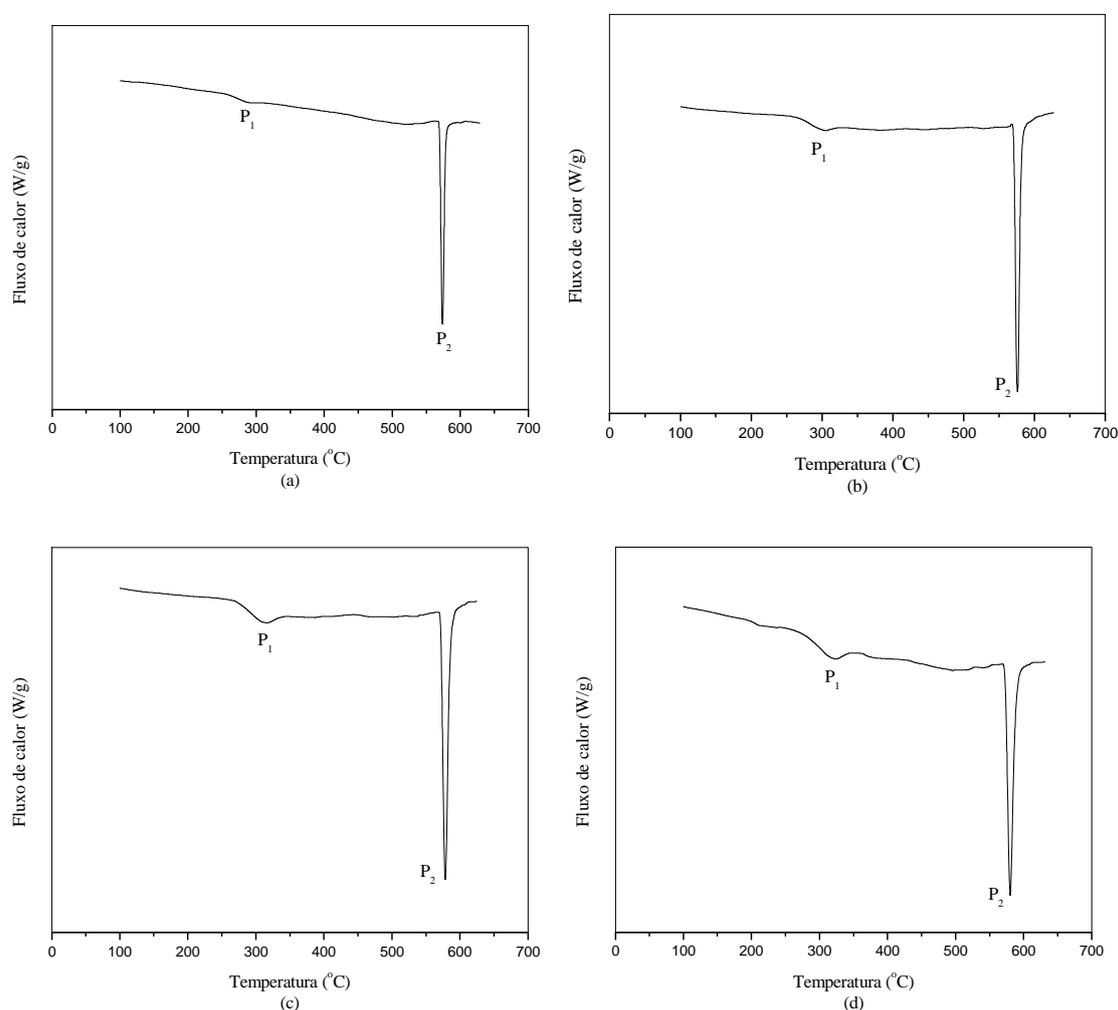


Figura 1 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento: a) $5\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, b) $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, c) $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ e d) $30\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, para a liga Cu-11%Al inicialmente submetida a recozimento prolongado.

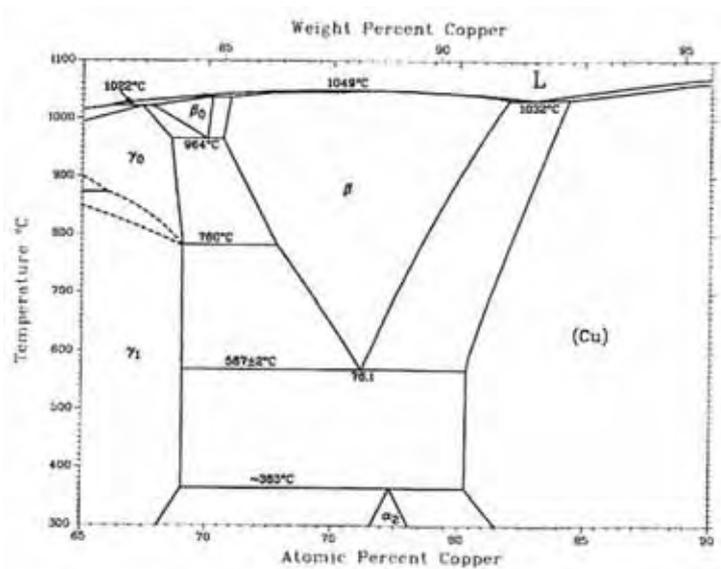


Figura 2 - Região rica em Cu do diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al⁶⁵.

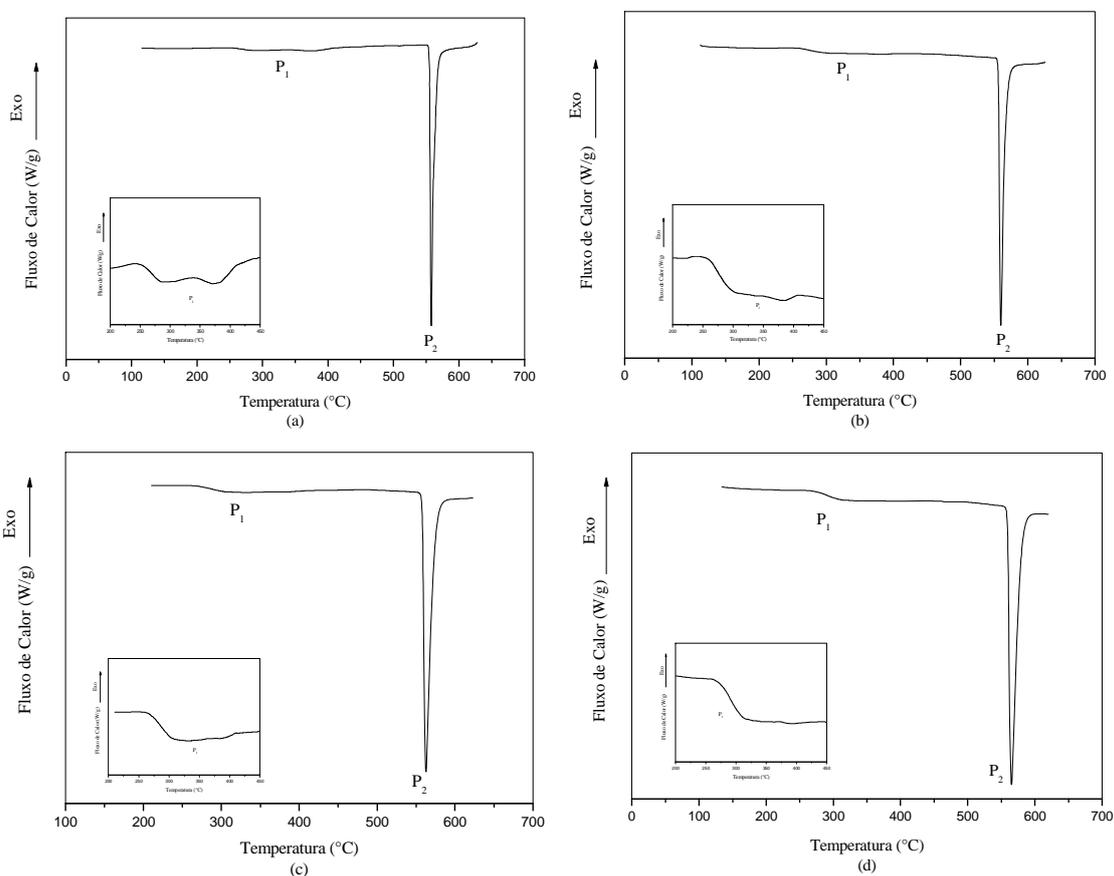


Figura 3 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento: a) $5\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, b) $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, c) $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ e d) $30\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, para a liga Cu-11%Al-4%Ag inicialmente submetida a recozimento prolongado.

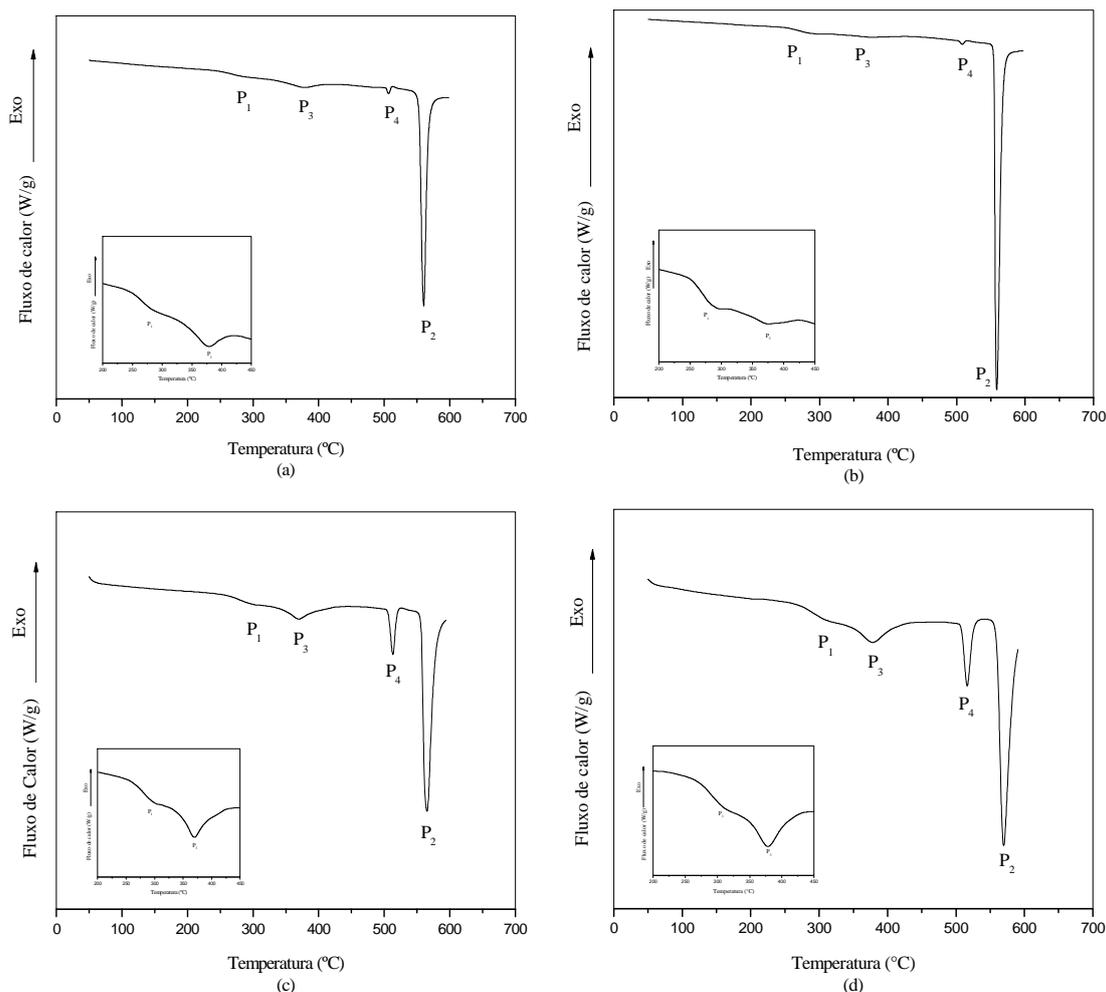


Figura 4 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento: a) $5\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, b) $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, c) $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ e d) $30\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, para a liga Cu-11%Al-6%Ag inicialmente submetida a recozimento prolongado.

No conjunto das curvas DSC obtidas para todas as razões de aquecimento observou-se que o pico P_2 , relativo à reação eutetóide reversa, é deslocado para temperaturas mais baixas em relação às amostras sem prata, como mostrado na porção ampliada das curvas DSC obtidas com razão de aquecimento igual a 5, 10, 20 e $30\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, figura 7. O decréscimo na temperatura da reação eutetóide com o aumento da concentração de Ag, observado nesta figura, pode ser relacionado com o aumento no número de pares atômicos. Considerando a energia livre de Gibbs dada pela equação (7),

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

No equilíbrio $\Delta G = 0$ e $T_{\text{trans.}} = \Delta H/\Delta S$

onde $T_{\text{trans.}}$ é a temperatura em que ocorre a reação da transição eutetóide. O intervalo de temperatura é razoavelmente pequeno e permite que se considere ΔH constante nesse

intervalo e, assim, as mudanças na temperatura da reação podem ser atribuídas à variação da entropia (ΔS). Com a adição de Ag ao sistema Cu-Al passa a existir a possibilidade de dois novos tipos de pares de interação, Cu-Ag e Al-Ag. A existência desses novos pares deve aumentar a entropia do sistema e diminuir a temperatura da transição.

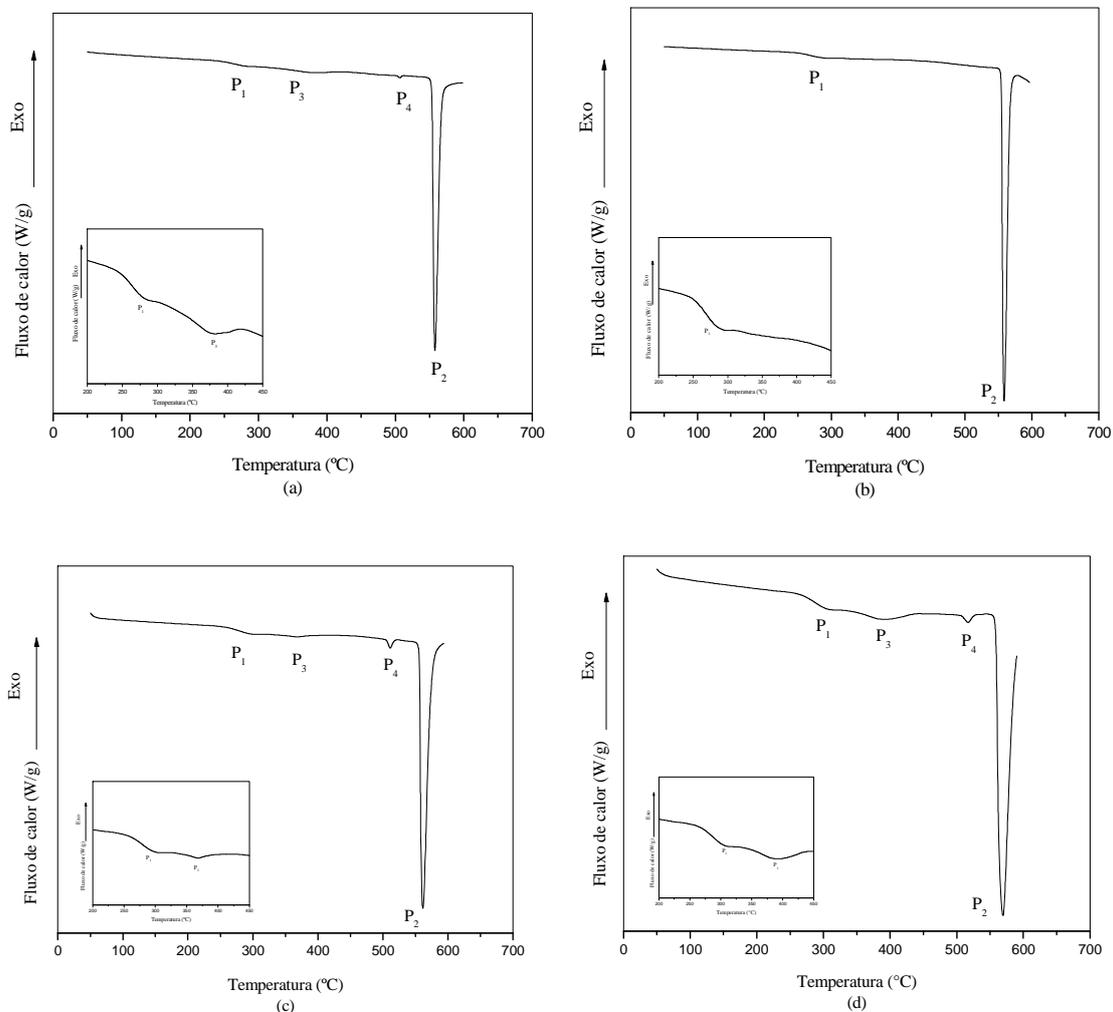


Figura 5 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento: a) 5 °Cmin⁻¹, b) 10 °Cmin⁻¹, c) 20 °Cmin⁻¹ e d) 30 °Cmin⁻¹, para a liga Cu-11%Al-8%Ag inicialmente submetida a recozimento prolongado.

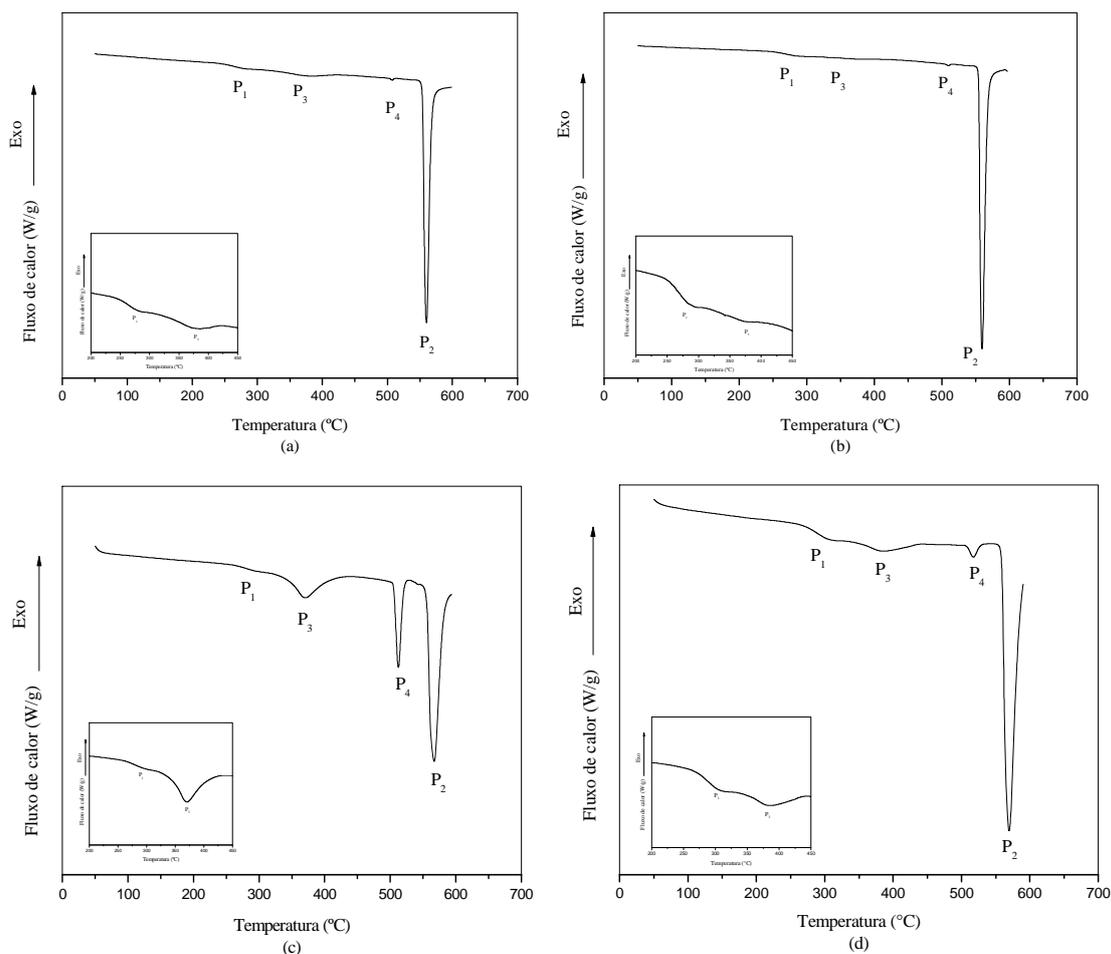


Figura 6 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento: a) 5 °Cmin⁻¹, b) 10 °Cmin⁻¹, c) 20 °Cmin⁻¹ e d) 30 °Cmin⁻¹, para a liga Cu-11%Al-10%Ag inicialmente submetida a recozimento prolongado.

Segundo o diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al⁶⁵, uma reação do tipo peritéticoide $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow (\alpha + \alpha_2)$ deveria ocorrer em torno de 380 °C e as fases mais estáveis na temperatura ambiente deveriam ser $(\alpha + \alpha_2)$. Nos difratogramas da figura 8, correspondentes às amostras inicialmente submetidas a recozimento, apenas as reflexões devidas às fases α , γ_1 e Ag são observadas na temperatura ambiente. Como a reação peritéticoide é uma reação num sólido em uma temperatura baixa, a velocidade dessa reação deve ser também baixa e, neste caso, para se obter uma grande fração do produto desta fase o resfriamento da amostra deveria ocorrer na mesma razão da reação peritéticoide, o que é muito difícil na prática pois esta taxa deve ser muito lenta. A razão de resfriamento utilizado para recozer as amostras foi de 1,0 °Cmin⁻¹, a mais baixa possível com os equipamentos disponíveis. Além disso, o intervalo de estabilidade desta fase é bastante restrito, conforme mostrado no diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al

(figura 2) e, conseqüentemente, não ocorreu a formação de uma quantidade da fase α_2 suficiente para ser detectada por difratometria de raios X. Assim, as fases com menor energia de Gibbs detectadas nas ligas analisadas foram a fase α primária e a fase complexa ($\alpha + \gamma_1$), além da fase rica em Ag, como mostrado nas figuras 8, 9 e 10.

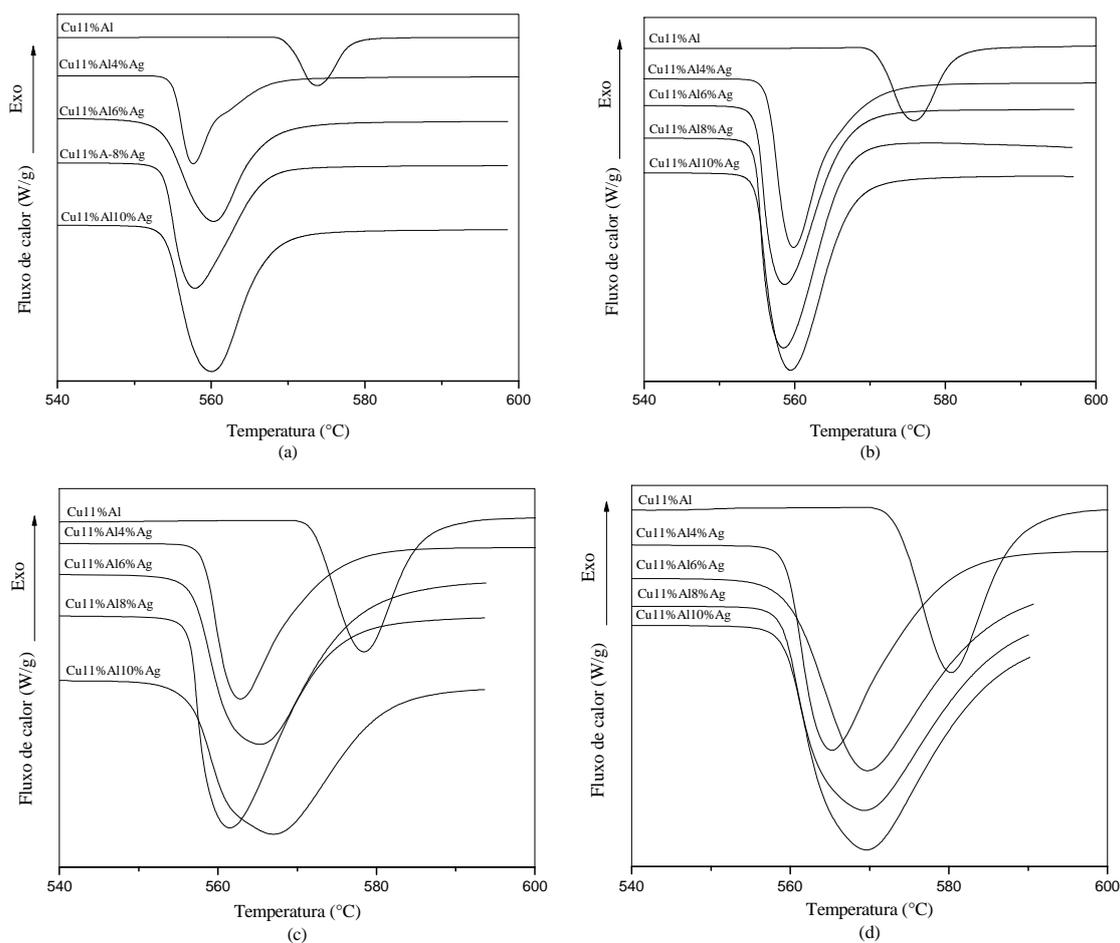


Figura 7 - Porção ampliada das curvas DSC obtidas com razão de aquecimento igual a: a) 5,0 °Cmin⁻¹, b) 10 °Cmin⁻¹, c) 20 °Cmin⁻¹ e d) 30 °Cmin⁻¹.

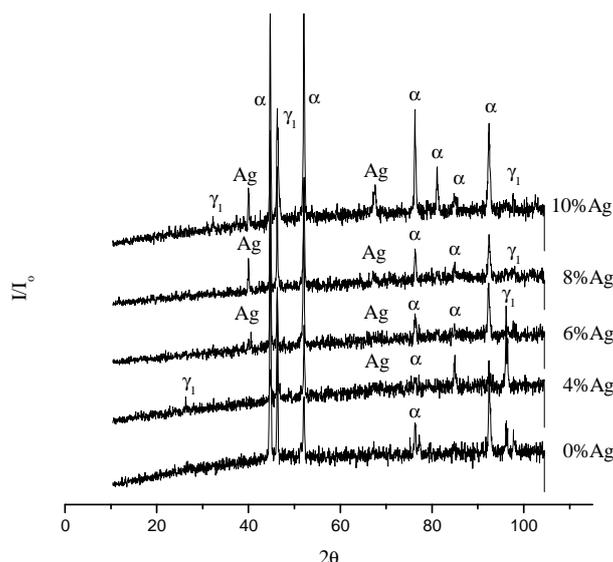


Figura 8 - Difratomogramas de raios X obtidos para as ligas estudadas previamente submetidas a recozimento prolongado.

Nas micrografias ópticas da figura 9 é possível observar que adições crescentes de prata à liga Cu-11%Al diminuem os grãos da fase α (fase clara) e aumentam a fração relativa da fase complexa ($\alpha + \gamma_1$) (fase escura). Isso parece sugerir que está ocorrendo uma dissolução da fase α na fase perlítica ($\alpha + \gamma_1$), aumentando assim a quantidade de fase α presente na fase complexa. Estes resultados das micrografias ópticas sugerem que com o aumento da quantidade de Ag está aumentando a fração dos reagentes ($\alpha + \gamma_1$) que vão se transformar na fase produto (β). Isto está de acordo com as curvas DSC da figura 7, onde a reação eutetóide está ocorrendo em temperaturas mais baixas com o acréscimo de prata, ou seja, as adições de Ag estão favorecendo a formação da fase β . Nas micrografias eletrônicas de varredura mostradas na figura 10 e obtidas nas mesmas condições da figura 9, é possível observar também a presença de precipitados (mais claros), que foram identificados por EDX (figura 11) como correspondentes a uma fase rica em Ag.

Os resultados obtidos para as transições estáveis na liga Cu-11%Al mostraram que a presença da prata perturba a reação $\beta \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$, diminuindo a fração relativa de fase β disponível para produzir a fase ($\alpha + \gamma_1$) durante o resfriamento lento. Além disso, a reação eutetóide reversa é deslocada para temperaturas mais baixas, indicando que as adições de Ag favorecem essa reação. Foi observado ainda que com o aumento na concentração de Ag ocorre a dissolução da fase α na fase perlítica ($\alpha + \gamma_1$), aumentando assim a fração relativa desta fase disponível para a reação eutetóide reversa.

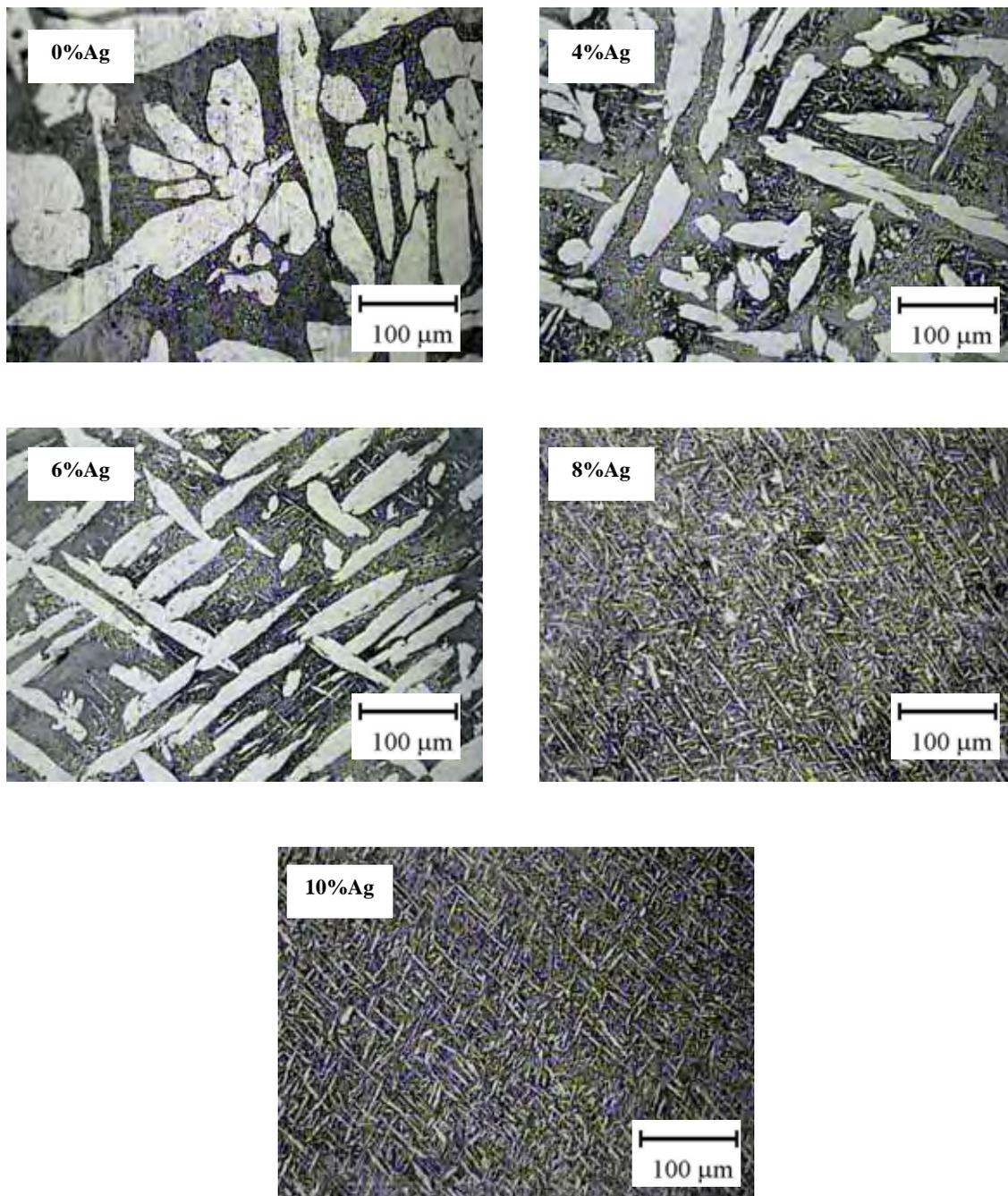


Figura 9 - Micrografias ópticas obtidas para as amostras submetidas a recozimento prolongado:
fase α (fase clara) e fase $(\alpha+\gamma_1)$ (fase escura)

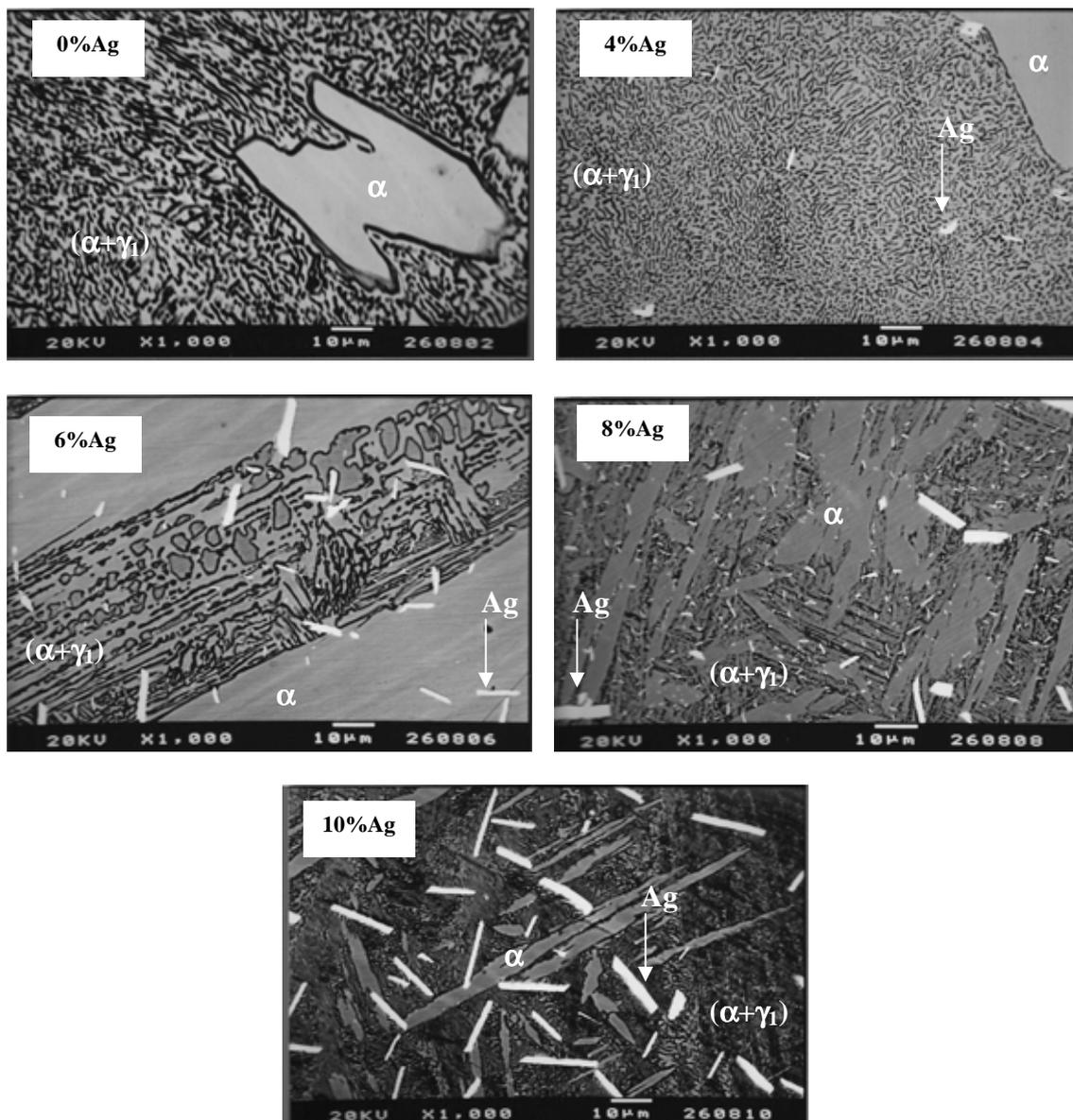


Figura 10 - Micrografias eletrônicas de varredura (BEI) obtidas para as amostras submetidas a recozimento prolongado.

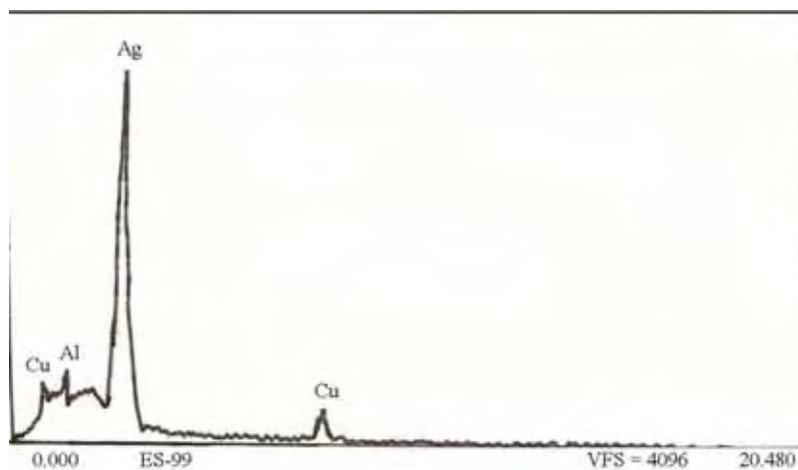


Figura 11 - Espectro de EDX obtido na região clara (precipitados) da liga Cu-11%Al-8%Ag mostrada na figura 10.

5.2. Efeito das adições de Ag nas transições metaestáveis da liga Cu-11%Al

A figura 12 mostra as curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) obtidas em diferentes razões de aquecimento para a liga Cu-11%Al inicialmente submetida a têmpera a partir de 900 °C para produzir a fase martensítica. Nesta figura, podemos observar cinco eventos térmicos. O pico P_1 , em torno de 261 °C (5,0 °Cmin⁻¹ – fig. 12-a), 271 °C (10 °Cmin⁻¹ – fig. 12-b), 280 °C (20 °Cmin⁻¹ – fig. 12-c) e 287 °C (30 °Cmin⁻¹ – fig. 12-d) está relacionado com a precipitação da fase α a partir da fase martensítica^{66,67,68} e, neste mesmo intervalo de temperatura, também ocorre uma reação de ordenamento da fase martensítica⁶⁹. O pico endotérmico P_2 , em torno de 410 °C, está associado com a transformação martensítica reversa $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ seguida da reação de decomposição $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ de parte da fase β_1 . O pico endotérmico P_3 , em torno de 535 °C é devido à transição $\beta_1 \rightarrow \beta$ da parte remanescente da fase β_1 formada a 410 °C. O pico exotérmico P_4 , em torno de 541 °C está relacionado à precipitação da fase α que antecede a reação $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$. O pico endotérmico P_5 , em torno de 570 °C é atribuído à reação eutetóide reversa $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$ ^{5,70,71}.

Nas curvas da figura 12 pode-se observar que os picos P_2 e P_4 ficam melhor definidos, o pico P_3 passa a ser detectado e o pico P_1 é deslocado para temperaturas mais elevadas com o aumento na razão de aquecimento. Este último fato fica mais evidente na porção ampliada das curvas DSC mostrada na figura 13, correspondente ao intervalo de temperaturas em que aparece o pico P_1 .

Nos processos que são governados pela cinética da reação, um aumento na razão de aquecimento faz com que os picos ocorram em temperaturas cada vez mais elevadas, sendo um exemplo deste caso a formação ou dissolução de partículas em fases precipitadas^{72,73}. Por outro lado, alguns picos não mudam de forma significativa com variações na razão de aquecimento e as reações a eles associadas ocorrem na mesma temperatura independentemente da razão de aquecimento ou de resfriamento imposta ao sistema. Estas reações são dominadas pela sua temperatura termodinâmica de equilíbrio. Dados da literatura⁷⁴ indicam que as transições ordem-desordem em bronzes mostram um comportamento semelhante a reações dominadas por sua temperatura de equilíbrio termodinâmico. Se os processos de precipitação e as reações de ordem-desordem forem comparados em diferentes razões de aquecimento, pequenas modificações na razão de aquecimento produzirão efeitos bastante diferentes nos dois processos. Aumentando a

razão de aquecimento a temperatura da reação de ordem não muda de maneira significativa, enquanto os picos de precipitação são observados em temperaturas mais elevadas.

Na figura 12, como já foi observado, o pico P_1 é deslocado para temperaturas mais elevadas com o aumento na razão de aquecimento, o que indica um processo governado pela cinética da reação e que não é o caso da reação de ordenamento da fase martensítica $\beta_1' \rightarrow \beta_1$. Assim, nesse intervalo de temperaturas entre 200 e 350 °C deve estar ocorrendo uma outra reação, de caráter difusivo, junto com a reação de ordenamento. Nesse intervalo foi reportada na literatura a ocorrência de uma transformação do tipo bainítica em ligas dos sistemas Cu-Zn-Al, Cu-Al-Mn e Cu-Al-Ni-Mn-Ti⁶⁶⁻⁶⁸. Assim, a reação de precipitação da fase α a partir da fase martensítica deve estar ocorrendo no mesmo intervalo de temperaturas que a reação de ordenamento $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ e a reação de precipitação deve ser o processo dominante nesse intervalo.

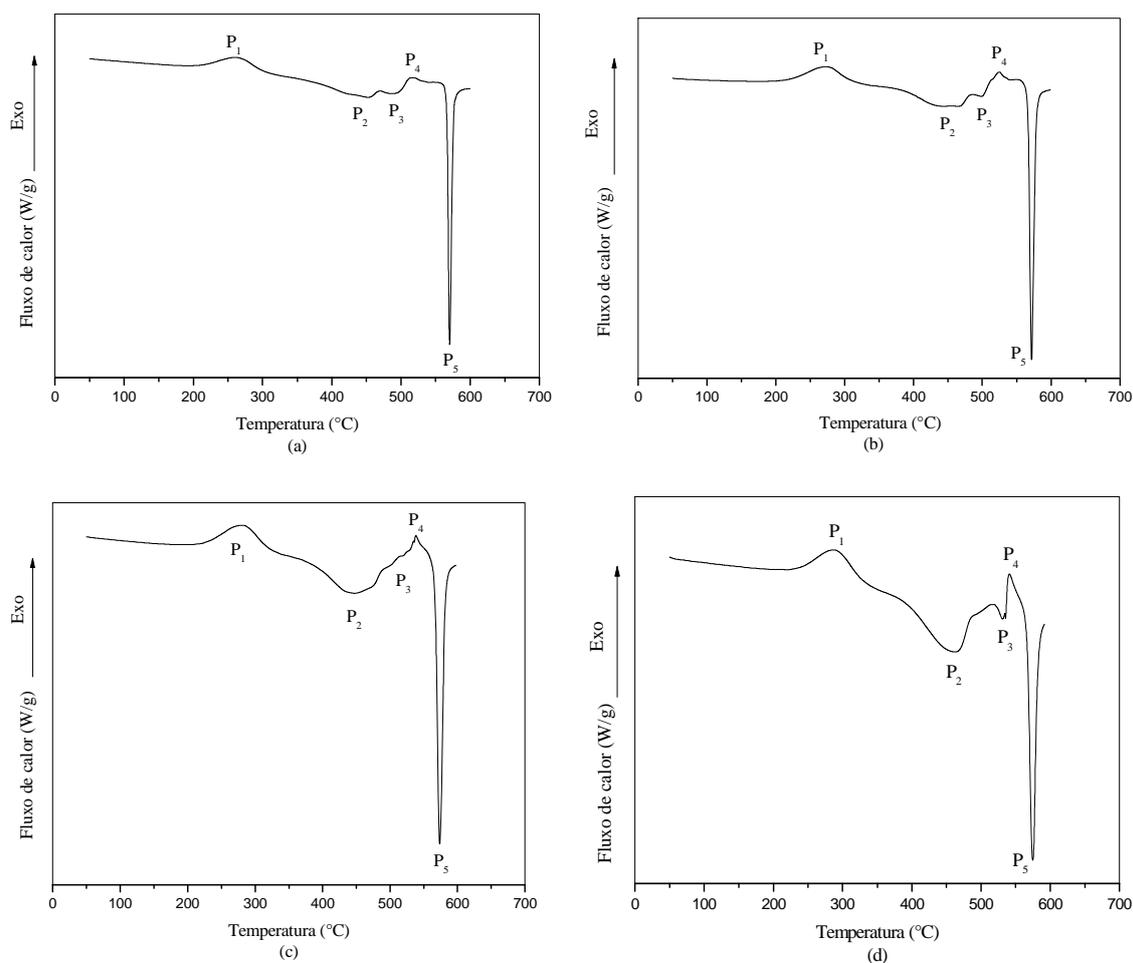


Figura 12 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento: (a) 5,0 °Cmin⁻¹, (b) 10 °Cmin⁻¹, (c) 20 °Cmin⁻¹ e (d) 30 °Cmin⁻¹, para a liga Cu-11%Al inicialmente submetida a têmpera a partir de 900 °C.

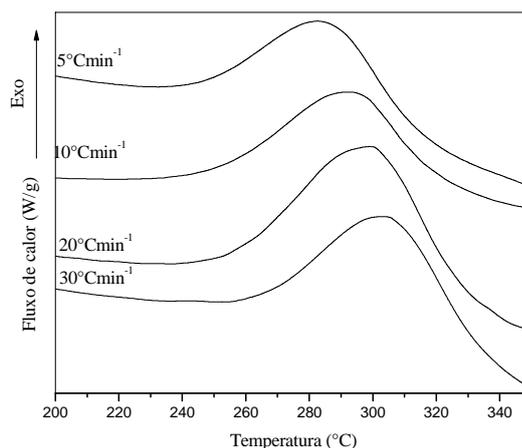


Figura 13 - Porção ampliada das curvas DSC da figura 11 no intervalo de 200 a 350 °C obtidas para todas as razões de aquecimento.

O fato do pico P_3 , correspondente à transição $\beta_1 \rightarrow \beta$, ser detectado apenas na razão de aquecimento de 30 °Cmin⁻¹ deve estar associado ao deslocamento do pico P_4 , correspondente à precipitação da fase α que antecede a reação $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$, para temperaturas mais elevadas com o aumento na razão de aquecimento. Isso sugere que as duas reações estão ocorrendo no mesmo intervalo de temperaturas e o efeito resultante seria a soma das entalpias de reação de um evento endotérmico (pico P_3) com um evento exotérmico (pico P_4). Com o aumento na razão de aquecimento, o deslocamento do pico correspondente à reação de precipitação da fase α para temperaturas mais elevadas possibilitou que o pico P_3 fosse detectado.

O pico P_5 , em torno de 570 °C e associado com a reação eutetóide reversa $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$ (reação difusiva), é deslocado para valores mais elevados de temperatura e tem sua intensidade aumentada com o aumento da razão de aquecimento. Este aumento na intensidade do pico também deve estar relacionado com o caráter difusivo da transição, uma vez que o aumento na razão de aquecimento deve acelerar a reação de difusão e diminuir o tempo de ocorrência da mesma⁷⁵. Como a entalpia da reação deve permanecer constante, a área do pico deve permanecer a mesma e o pico torna-se mais fino, aumentando assim a sua intensidade.

As figuras 14, 15, 16 e 17 mostram as curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento para as ligas Cu-11%Al-4%Ag, Cu-11%Al-6%Ag, Cu-11%Al-8%Ag e Cu-11%Al-10%Ag, respectivamente, para amostras inicialmente submetidas a t \hat{e} mpera a partir de 900 °C para produzir a fase martensítica. Nestas curvas foi observado um pico adicional, o pico P_6 no intervalo de temperatura de 450 a 500 °C, quando comparadas com as curvas da figura 12. Este novo evento térmico está relacionado com

a formação da fase rica em prata⁴¹. Isso sugere que a presença da prata não modifica a seqüência de reações observadas na liga Cu-11%Al, mas apenas introduz um novo evento térmico devido à precipitação da prata retida na têmpera.

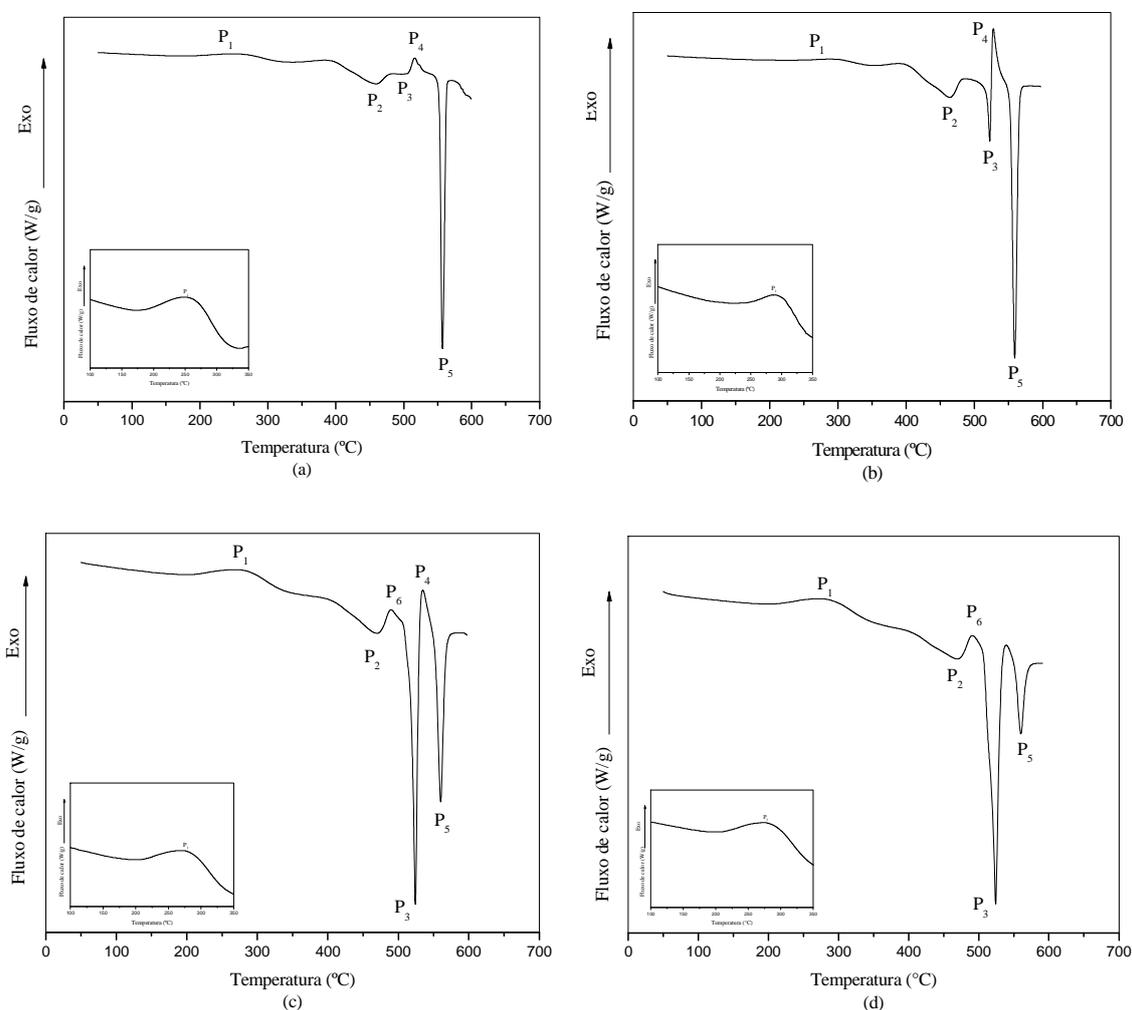


Figura 14 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento: (a) 5,0 °Cmin⁻¹, (b) 10 °Cmin⁻¹, (c) 20 °Cmin⁻¹ e (d) 30 °Cmin⁻¹, para a liga Cu-11%Al-4%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 900 °C.

Um fato que chama a atenção é a baixa intensidade do pico correspondente à precipitação da prata na liga Cu-11%Al (pico P₆ nas figuras 14 a 17) independentemente da concentração de Ag e da razão de aquecimento. A figura 18-a mostra a porção ampliada das curvas DSC das figuras 12, 14, 15, 16 e 17, no intervalo de temperaturas em que ocorre a transformação martensítica reversa (pico P₂) e a precipitação da prata (pico P₆). As curvas da figura 18-a foram todas obtidas com a mesma razão de aquecimento, 30 °Cmin⁻¹. A precipitação da prata ocorre no mesmo intervalo de temperaturas em que ocorrem a transformação $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ e a decomposição de parte da fase $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$. Nessa figura 18-a é possível observar que o pico

endotérmico, correspondente às reações $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ e $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ torna-se cada vez mais largo e assimétrico, enquanto o pico exotérmico correspondente à reação de precipitação de Ag vai sendo deslocado para temperaturas mais elevadas, com o aumento na concentração de Ag. Essa precipitação de Ag perturba as demais reações deste intervalo, fazendo com que elas ocorram a temperaturas cada vez mais elevadas e aumentando assim a estabilidade da fase martensítica.

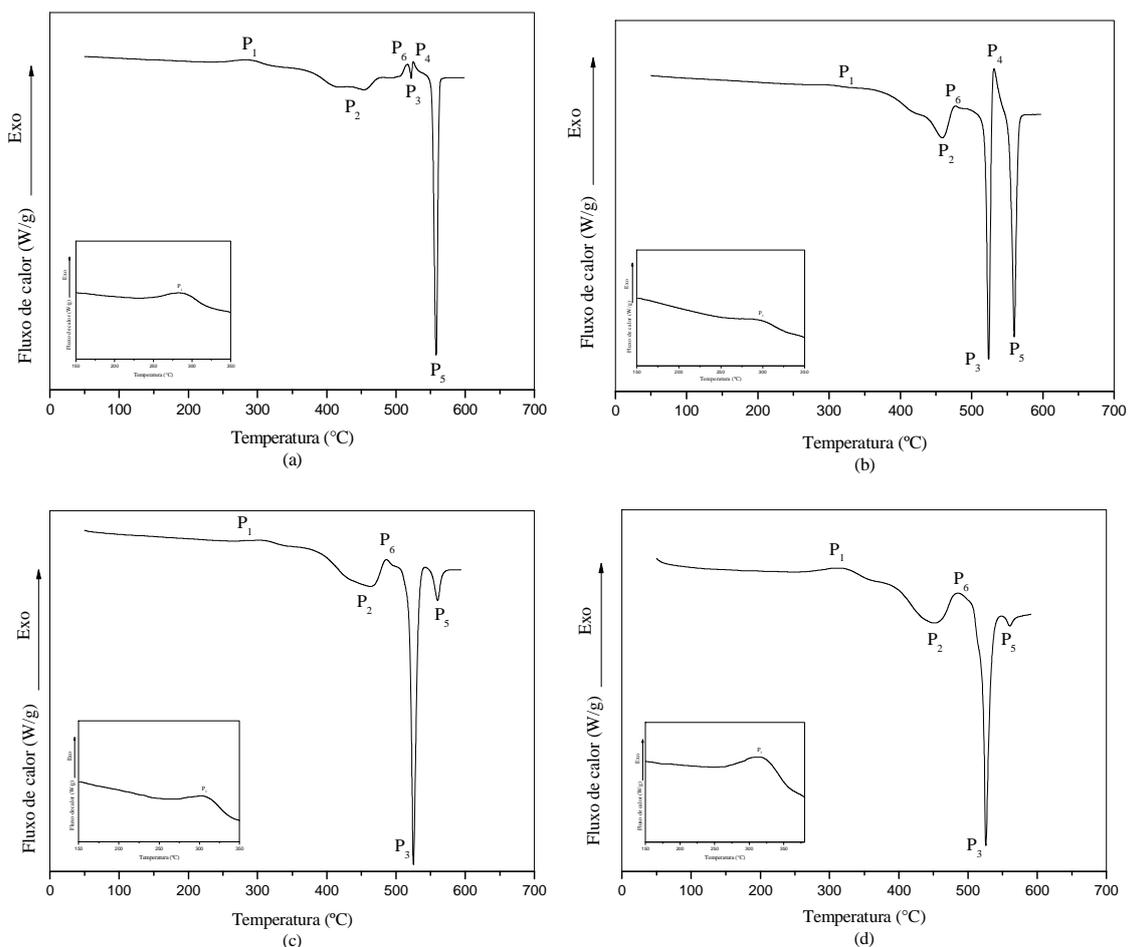


Figura 15 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento: (a) 5,0 °Cmin⁻¹, (b) 10 °Cmin⁻¹, (c) 20 °Cmin⁻¹ e (d) 30 °Cmin⁻¹, para a liga Cu-11%Al-6%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 900 °C.

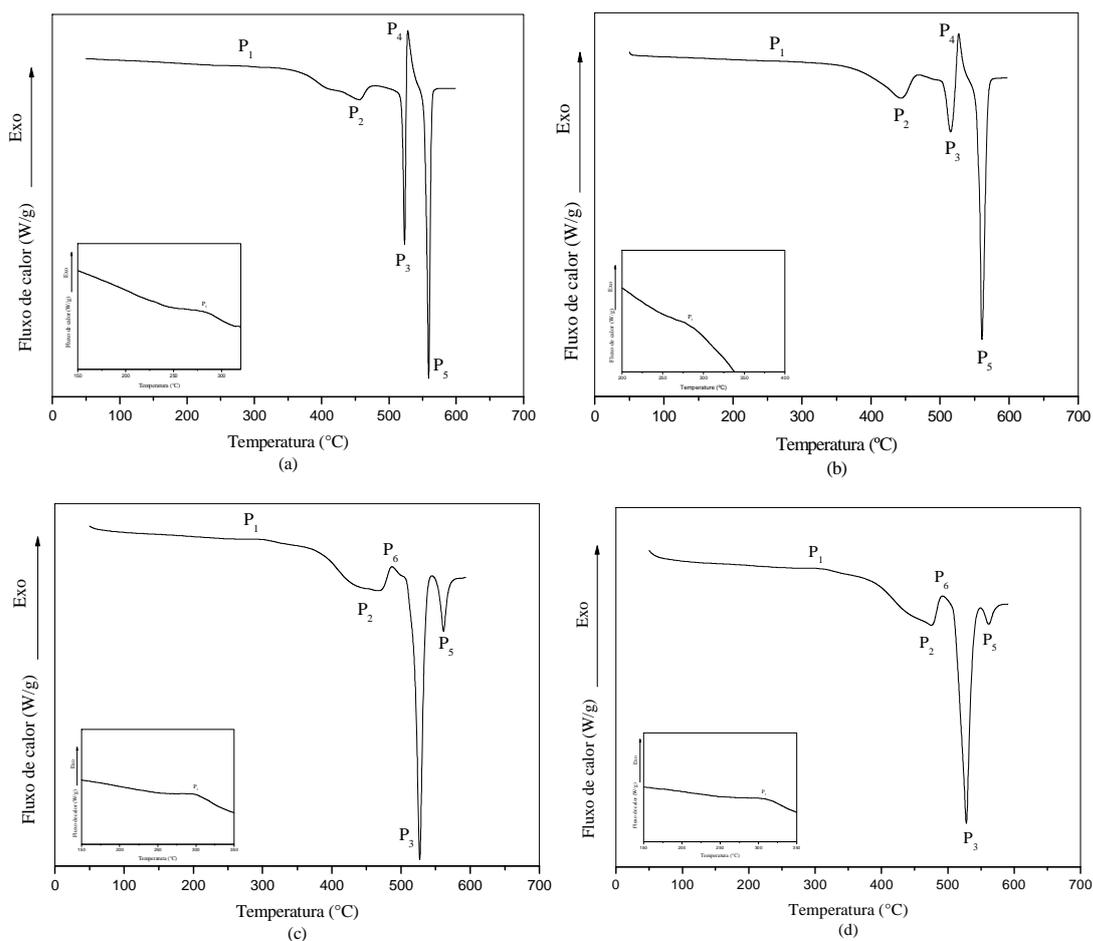


Figura 16 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento: (a) $5,0 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$, (b) $10 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$, (c) $20 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ e (d) $30 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$, para a liga Cu-11%Al-8%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

É importante notar que o pico P_3 , endotérmico, atribuído à transição $\beta_1 \rightarrow \beta$, tem sua intensidade aumentada com o aumento da concentração de Ag como observado na figura 18-b, que mostra as curvas DSC obtidas para as ligas estudadas na razão de aquecimento igual a $30 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$. Este efeito é devido ao aumento da fração relativa da fase β_1 na presença de prata, que está relacionado com o decréscimo na velocidade da reação de decomposição $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$, aumentando a quantidade relativa de β_1 disponível para a transição $\beta_1 \rightarrow \beta$, em ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de $900 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$.

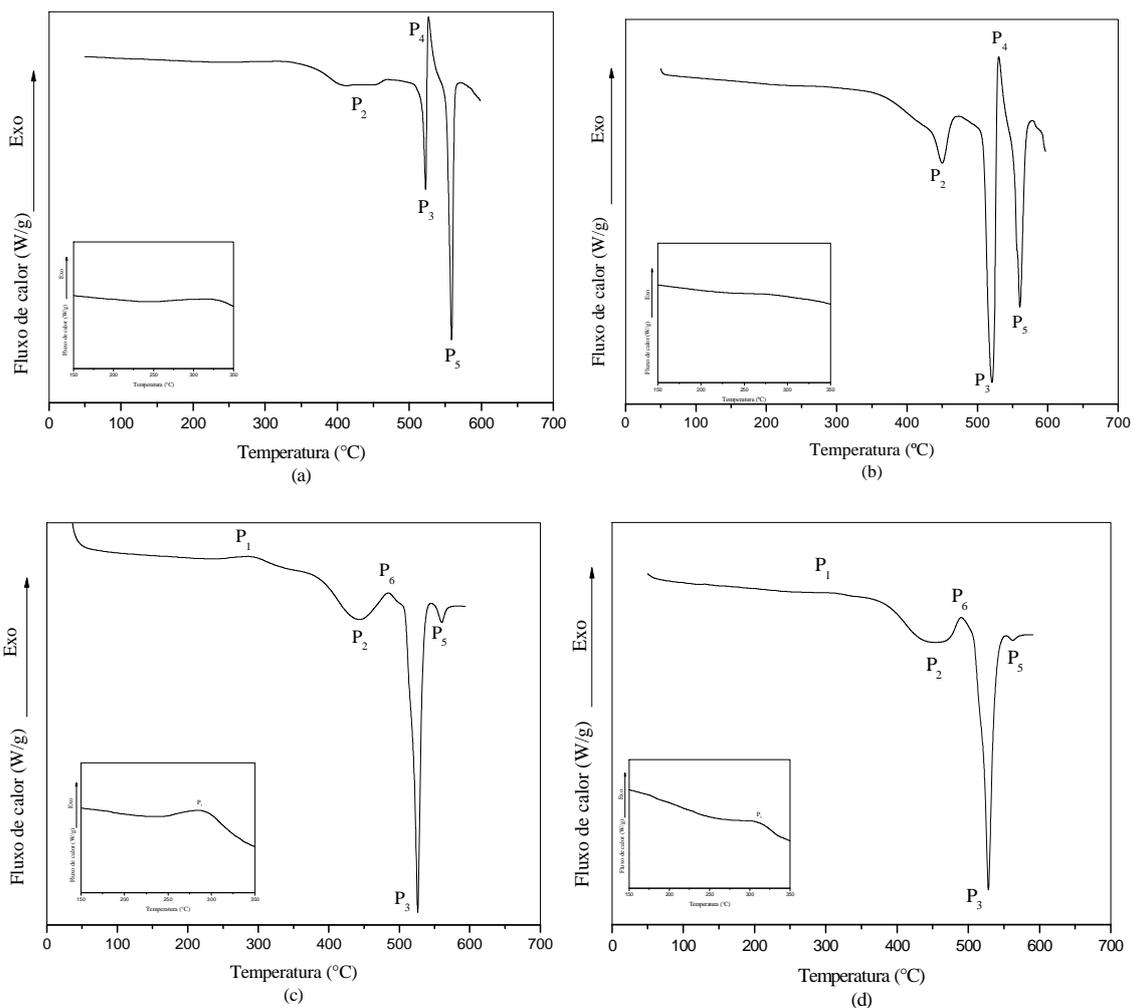


Figura 17 - Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento: (a) 5,0 °Cmin⁻¹, (b) 10 °Cmin⁻¹, (c) 20 °Cmin⁻¹ e (d) 30 °Cmin⁻¹, para a liga Cu-11%Al-10%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 900 °C.

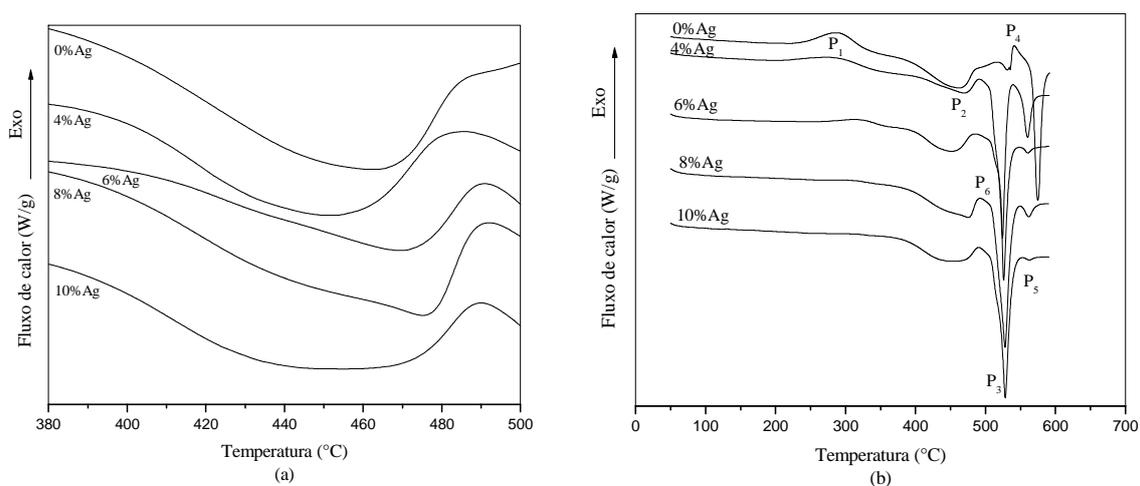


Figura 18 - (a) Porão amplificada das curvas DSC das figuras 12, 14 a 17. (b) Curvas DSC obtidas na razão de aquecimento de 30°Cmin⁻¹ para as ligas estudadas.

A figura 19 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para amostras inicialmente submetidas a têmpera a partir de 900 °C. As microestruturas mostradas correspondem ao ponto de partida das curvas DSC nas figuras 12, 14, 15, 16 e 17.

Na micrografia correspondente à liga Cu-11%Al (fig. 19-a), pode-se observar uma microestrutura consistindo de placas aciculares, que são características da fase martensítica das ligas do sistema Cu-Al. Com as adições de Ag as microestruturas resultantes vão sendo modificadas, já que devem corresponder agora a uma fase martensítica saturada da fase α e com teor de Al crescente, devido ao deslocamento da concentração de equilíbrio para teores mais elevados de Al com o aumento na concentração de Ag⁷⁶. Na microestrutura da liga contendo 6%Ag (fig. 19-c) já é possível observar a presença de grãos da fase martensítica, enquanto na microestrutura da liga contendo 10%Ag (fig. 19-e) é possível observar a presença das “rosetas” características da fase β_1' mais ordenada. A fase β bcc de alta temperatura, nas ligas do sistema Cu-Al com concentração de Al superior a 11% m/m forma uma super-rede metaestável β_1 , cuja estrutura não pode ser retida, por têmpera rápida, na temperatura ambiente, ocorrendo a transformação para a fase martensítica β_1' fcc com uma estrutura ordenada derivada da fase β_1 . As “rosetas” são formadas quando a liga é mantida isotermicamente no intervalo de temperaturas entre 400 a 535 °C antes da têmpera na temperatura ambiente. Essas “rosetas” correspondem a um grande domínio de super-rede cercado por uma matriz de pequenos domínios formados durante a têmpera³⁵. No caso da figura 19-e esse tratamento prévio não foi efetuado exatamente da forma prevista para a formação das “rosetas”, mas como a liga foi recozida antes de ser submetida a têmpera, durante esses tratamentos térmicos deve ter ocorrido a formação dessa microestrutura. Além disso, a adição de 10%Ag parece ter proporcionado a concentração de Al necessária para que isso ocorresse.

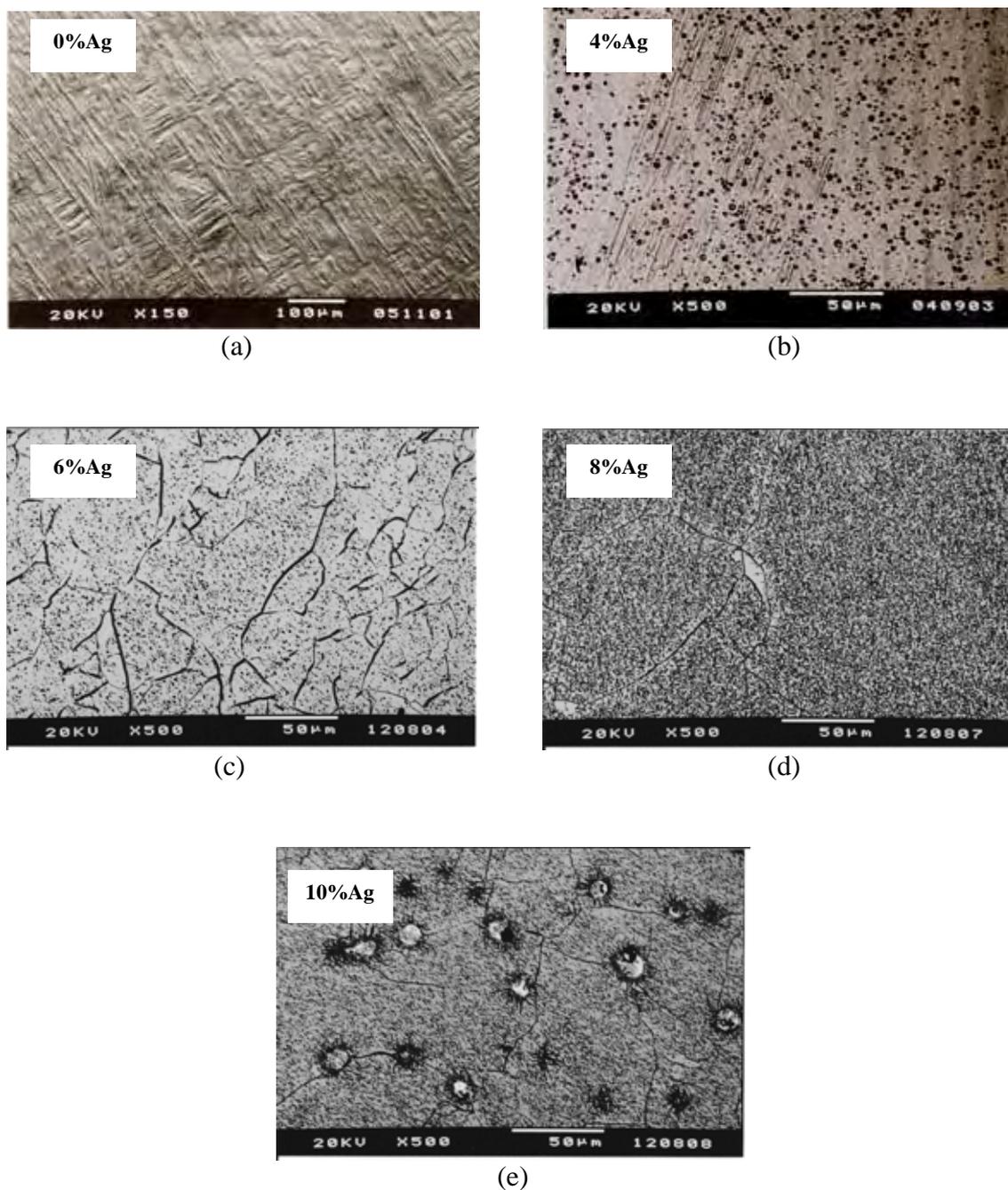


Figura 19 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras das ligas inicialmente submetidas a têmpera a partir de 900  C.

A figura 20 mostra os difratogramas de raios X in situ obtidos no Laboratório Nacional de Luz S ncroton, linha D10B XPD, com $\lambda = 1,54984 \text{ \AA}$, $E = 7999,80 \text{ keV}$ para as ligas Cu-11%Al e Cu-11%Al-4%Ag e $\lambda = 1,23984 \text{ \AA}$, $E = 10 \text{ keV}$ para as ligas Cu-11%Al-6%Ag, Cu-11%Al-8%Ag e Cu-11%Al-10%Ag. Os difratogramas foram obtidos em alta resolu o com cristal analisador de silício (111), em amostras sólidas, sem rota o e com baixa pressão.

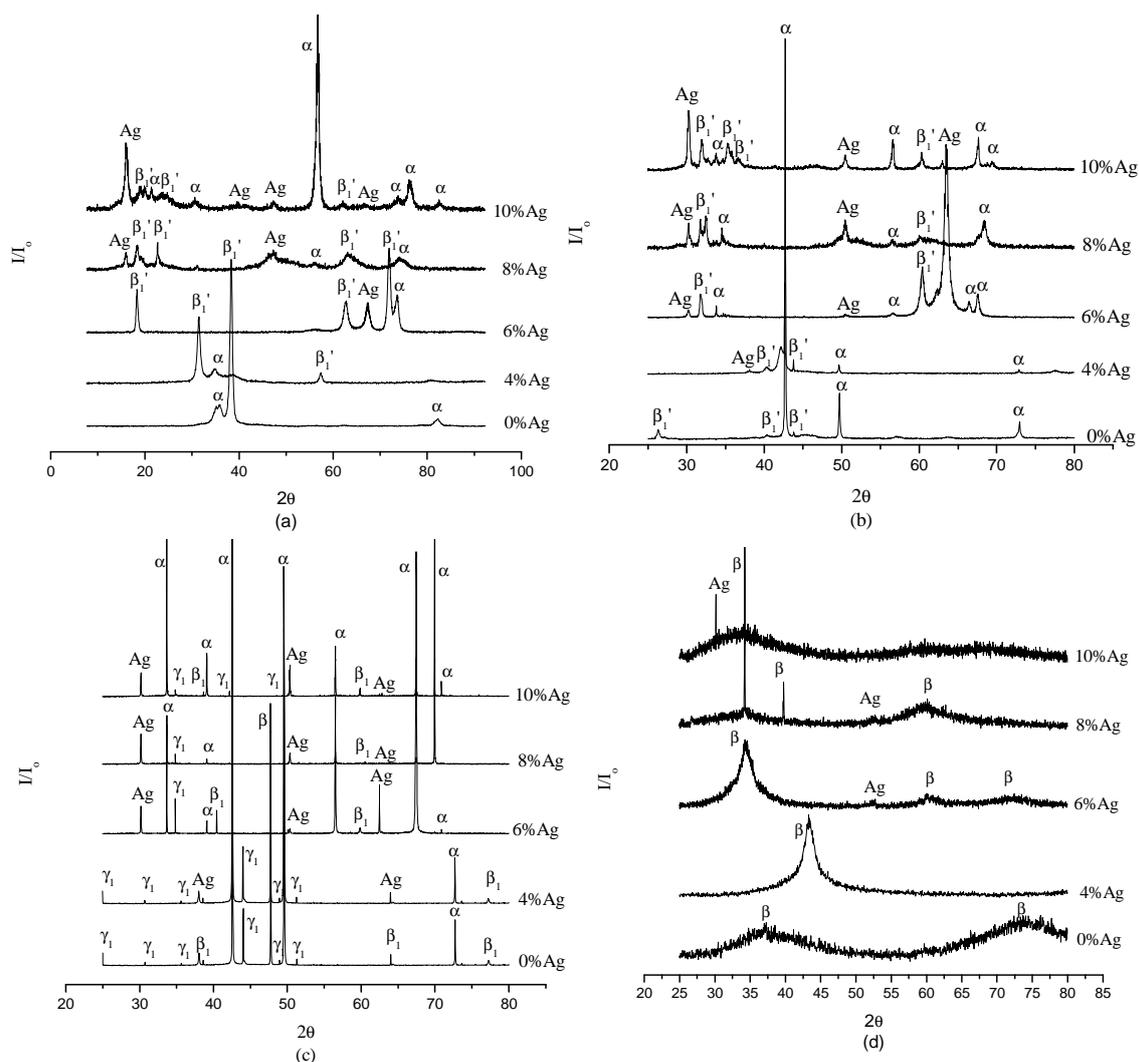


Figura 20 - Difratogramas de raios X in situ obtidos nas seguintes condições: (a) temperatura ambiente; (b) 350 °C, (c) 450 °C e (d) 750 °C. (Amostras inicialmente submetidas a têmpera a partir de 900 °C).

Os difratogramas da figura 20-a foram obtidos   temperatura ambiente e correspondem ao ponto inicial das curvas DSC mostradas nas figuras 12, 14 a 17. Com o aumento da temperatura, a 350 °C (fig. 20-b) e a 450 °C (fig. 20-c),   possível observar um aumento das reflexões correspondentes   fase α e a presença das reflexões correspondentes   fase γ_1 , e a 750 °C (fig. 20-d) apenas as reflexões associadas com a fase β são observadas, confirmando o que foi proposto na discussão das curvas DSC das figuras 12, 14 a 17.

Na figura 20-c pode-se observar que os picos relacionados   fase γ_1 diminuem de intensidade com o aumento da concentra o de Ag, confirmando o que foi proposto na discussão da curva DSC da figura 18-b, de decréscimo na velocidade da rea o de decomposi o $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$. As fases β e β_1 do sistema Cu-Al são formadas em

temperaturas elevadas e não podem ser retidas por têmpera, daí a necessidade de se obter difratogramas in situ para que essas fases fossem detectadas.

Na figura 20-d é possível observar que alguns dos picos correspondentes á fase β são mais largos e de baixa intensidade, quando comparados com aqueles observados nos difratogramas anteriores. Sabe-se que com o aumento linear da temperatura, os picos de difração tornam-se mais finos e são deslocados para ângulos mais baixos⁷⁷. Sabe-se também que o alargamento dos picos de difração podem ser devidos a não-homogeneidade química, distorções da rede e tamanho reduzido de partículas⁷⁸. Resultados obtidos anteriormente nas mesmas condições, para a liga Cu-10%Al⁷⁶ não mostraram a ocorrência desse alargamento dos picos, indicando que os efeitos de não-homogeneidade química e distorção da rede podem ser descartados. Dessa forma, este alargamento dos picos provavelmente deve estar relacionado com a formação de cristais da fase β de tamanho extremamente reduzido. Este efeito pode estar associado com a variação do tamanho e da espessura das “agulhas” da fase martensítica, mostradas nas micrografias da figura 19.

Na figura 20-d pode-se observar ainda a presença de raias de difração mais finas correspondentes à fase β , junto com as raias alargadas, nos difratogramas obtidos para as ligas contendo 8 e 10%Ag. Isto deve corresponder a dois tipos de fase β , uma proveniente da reação $\beta_1 \rightarrow \beta$ e outra da reação $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$. A reação $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$ na liga Cu-11%Al deve estar ocorrendo na presença de uma grande concentração do soluto Cu, pois, como proposto anteriormente, a fase complexa $(\alpha + \gamma_1)$ está saturada da fase α e devido ao desajuste dos cristalitos das fases reagentes, os contornos de grão que se formam devem ser saturados de Cu. Como a proporção de átomos de Al deve ser muito menor do que de átomos de Cu, deve ser formada uma grande quantidade de núcleos da fase produto β , que ficam imersos em um mar de átomos do soluto Cu. O crescimento desses núcleos é feito pela incorporação de átomos de Al e de Cu, mas devido ao grande número de átomos de Cu a ao número reduzido de átomos de Al, os núcleos formados ficam isolados pelos átomos de Cu que saturam os contornos de grão, impedindo assim o seu crescimento e produzindo então cristais da fase β de tamanho bastante pequeno. Assim, os picos de difração de raios X mais largos podem ser associados com a reação $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$ e os outros picos normais com a reação $\beta_1 \rightarrow \beta$.

O tamanho dos cristalitos associados aos picos de difração de raios X mais largos, observados na figura 20-d, foram estimados utilizando a fórmula de Scherrer, equação (8),

$$B = \frac{0,9.\lambda}{t.\cos\theta} \quad (8)$$

onde B é a medida do alargamento do pico de difração obtida na metade da intensidade máxima, em radianos, e t é o diâmetro da partícula⁷⁷. A figura 21 mostra a variação do tamanho de cristalitos da fase β em função da concentração de Ag. Nesta figura o tamanho dos cristalitos aumenta para 4%Ag e diminui posteriormente com a concentração de Ag; os valores encontrados para as ligas Cu-11%Al-8%Ag e Cu-11%Al-10%Ag são muito próximos daquele obtido para a liga sem adição de prata.

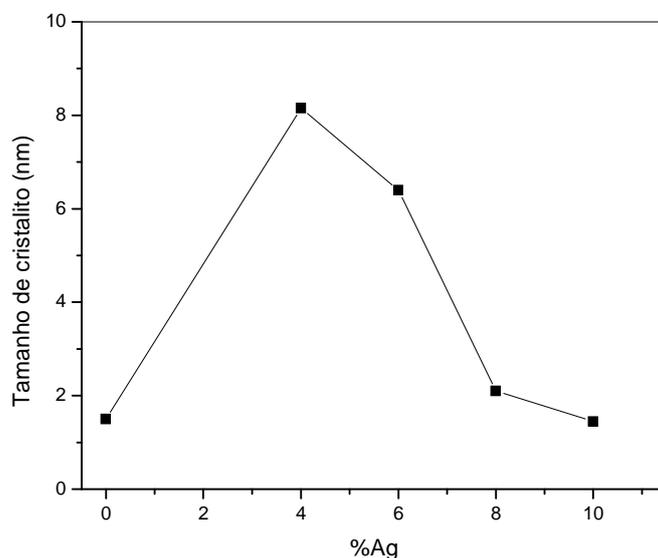


Figura 21 - Gráfico de variação do tamanho de cristalito da fase β em função da concentração de Ag.

O gráfico da figura 21 parece indicar que a presença da prata interfere na formação da fase β , contribuindo para a variação no tamanho dos cristalitos dessa fase. Isso deve estar associado à baixa solubilidade da prata na matriz rica em cobre e à maior afinidade química do par Ag-Al. Como já discutido anteriormente, a presença de uma grande quantidade de soluto (fase α) deve isolar os átomos de Al disponíveis para o crescimento da fase β e levar à formação de nanocristais dessa fase. O máximo da solubilidade de Ag nas ligas Cu-Al está em torno de 6% e assim a adição de 4%Ag deve ser quase que totalmente dissolvida na matriz, o que deve diminuir a fração relativa de átomos de Cu disponíveis e aumentar proporcionalmente a fração de átomos de Al, o que permite a formação de cristais da fase β de tamanho proporcionalmente maior. Com

o aumento na concentração de Ag haverá um excesso de átomos de prata não-dissolvidos na matriz, e devido à maior afinidade do par Ag-Al ocorrerá uma diminuição na fração relativa de átomos de Al disponíveis para a reação de formação da fase β , o que contribuirá para a diminuição do tamanho final dos cristalitos dessa fase.

Nas transições metaestáveis, foi possível observar pelas curvas DSC a ocorrência de duas reações num mesmo intervalo de temperatura, a precipitação da fase α na fase martensítica e a reação de ordenamento da fase martensítica. A presença da prata perturba a reação de decomposição da fase β_1 , aumentando assim a fração relativa dessa fase disponível para a reação $\beta_1 \rightarrow \beta$ e, conseqüentemente diminuindo a fração relativa da fase complexa ($\alpha + \gamma_1$) disponível para a formação da fase β . As adições de Ag modificam também a microestrutura da fase martensítica, fazendo com que se forme uma microestrutura característica de uma fase mais ordenada. Foi possível através da difração de raios X in situ, observar a presença de raias de difração mais largas, junto com raias normais, ambas correspondentes à fase β de alta temperatura. Esses resultados devem corresponder à fase β resultante de duas rotas diferentes de reação e a formação de nanocristais dessa fase, que seriam responsáveis pelo alargamento das raias de difração.

5.3. Influência de adições de Ag na variação da microdureza da liga Cu-11%Al

A figura 22 mostra a microestrutura da liga Cu-11%Al observada em uma amostra submetida a um recozimento durante 120 horas a 850 °C e depois resfriada a uma razão em torno de 1,0 °Cmin⁻¹, que corresponde à estrutura de menor energia livre do sistema, a fase perlítica ($\alpha + \gamma_1$) junto com a fase α .

A figura 23 mostra os gráficos de variação da microdureza das ligas recozidas com a concentração de Ag. As medidas de microdureza foram realizadas no centro das fases das amostras [fase complexa ($\alpha + \gamma_1$), fig. 23-a] e no centro da fase α (região rica em Cu, fig. 23-b). Cada ponto nesses gráficos corresponde à média aritmética de 10 medidas.

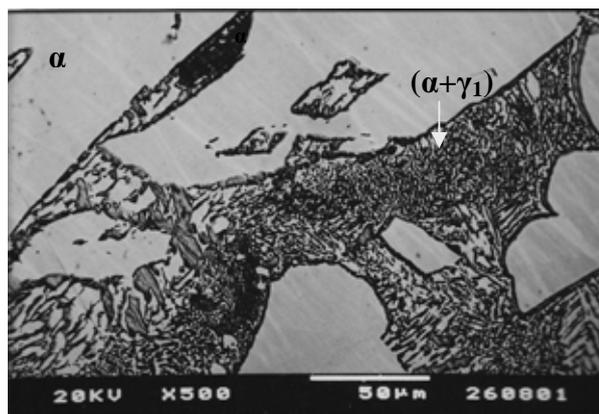


Figura 22 - Micrografia eletrônica de varredura obtida para a liga Cu-11%Al submetida a recozimento prolongado.

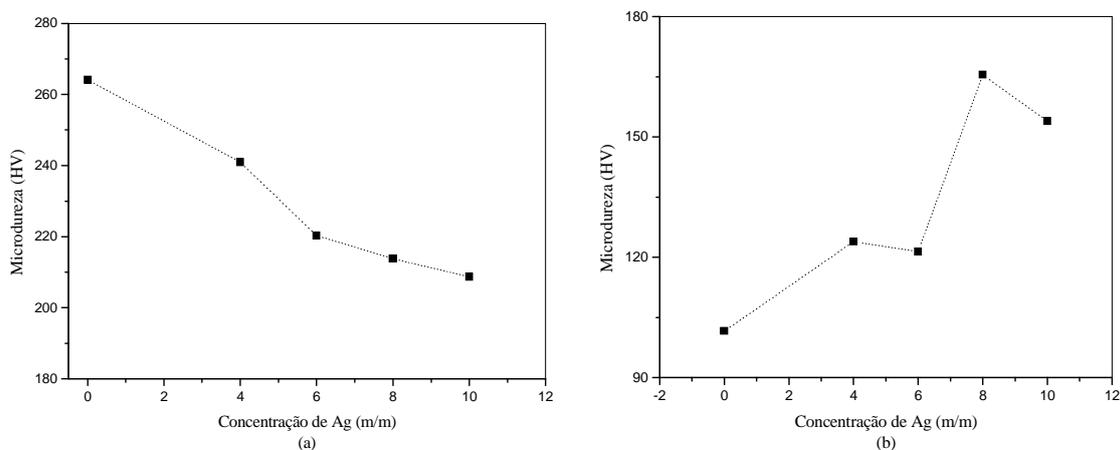


Figura 23 - Gráficos da variação da microdureza em função da concentração de prata para as ligas inicialmente recozidas: (a) fase (α+γ₁); (b) fase α. A linha pontilhada foi usada para ajudar na visualização.

Na figura 23-a verifica-se que as adições de Ag diminuem a dureza das ligas na região da fase complexa (α + γ₁). Isto confirma o que foi proposto na discussão da figura 9: a fase α, de menor dureza, está sendo dissolvida na fase complexa (α + γ₁) e essa dissolução é intensificada com o aumento na concentração de Ag. Na figura 23-b, ao contrário, as adições de Ag aumentam a dureza da fase α. Esse aumento na dureza deve estar associado á dissolução de Ag na fase α. Quando as amostras estão em temperaturas elevadas, a maior parte da prata presente está solubilizada na matriz. Com o decréscimo da temperatura, a prata que excede o limite de solubilidade na liga Cu-11%Al é dragada para os contornos de grão para formar os núcleos dos precipitados ricos em prata⁷⁹. A partir de uma dada temperatura esses núcleos começam a crescer e engrossar. As figuras 10 e 11 mostram que há uma precipitação preferencial de Ag nos contornos de grão da fase α, ou seja, na região rica em Al (γ₁/Al₄Cu₉). Esse comportamento é devido à grande afinidade química do par Ag-Al e o mesmo deve

interferir no processo de crescimento das lamelas da fase perlítica, além de deslocar a concentração de equilíbrio para teores mais elevados de Al. A presença de precipitados de Ag deve perturbar o mecanismo de difusão do Al, já que existe uma grande afinidade química entre o par Ag-Al. Sendo assim, o alumínio tenderá a se solubilizar mais rapidamente no precipitado de prata e, portanto diminuirá o gradiente de concentração de Al na interface das lamelas da fase γ_1 . Dessa forma, cria-se uma diferença na quantidade de material que chega à interface das lamelas da fase complexa ($\alpha + \gamma_1$), o que produz uma diminuição na fração relativa da fase γ_1 e um aumento na quantidade relativa da fase α , diminuindo assim o valor da microdureza na região da fase perlítica (figura 23-a).

A figura 24 mostra os gráficos de variação de microdureza da liga Cu-11%Al com adições de 4, 6, 8 e 10% de Ag (m/m) em função da temperatura. As ligas, previamente submetidas a têmpera a partir de 900 °C, foram deixadas em equilíbrio durante uma hora em cada temperatura e em seguida resfriadas em banho de gelo, caracterizando um processo isocrônico. Neste processo os pontos iniciais das curvas de microdureza correspondem à fase martensítica, o que já foi observado nas micrografias eletrônicas de varredura da figura 19 e nos difratogramas de raios X da figura 20.

No gráfico da figura 24-a, que corresponde à liga Cu-11%Al, pode-se observar um aumento na microdureza até em torno de 300 °C. Neste intervalo do início da curva até a temperatura de 300 °C devem ocorrer dois processos, a precipitação da fase α e a reação de ordenamento da fase martensítica, conforme já observado na discussão das figuras 12, 14 a 17. Sabe-se que a reação de precipitação da fase α a partir da fase martensítica corresponde a um processo difusivo que envolve o deslocamento de átomos de cobre por longas distâncias atômicas⁶⁷, enquanto a reação de ordenamento da fase martensítica é devida a um rearranjo atômico de curto alcance. Dessa forma, apenas a reação de precipitação da fase α pode causar um deslocamento na posição do pico DSC, associado com essa transição de fase, para valores mais elevados de temperatura quando a razão de aquecimento é aumentada, como é observado nas figuras 12, 14 a 17 (pico P₁). Já os valores da microdureza da fase α são os mais baixos que podem ser obtidos para as ligas de Cu-Al. Com o ordenamento da fase martensítica ocorre uma evolução do sistema para valores de energia de Gibbs mais baixos. Isso implica em uma acomodação mais adequada dos átomos envolvidos na transição, sempre mantendo uma distância atômica que minimize a energia potencial do sistema. Quando uma fase

ordenada é submetida a uma compressão, provocada por uma indentação do material, ocorre uma aproximação dos átomos que imediatamente são repelidos pela nuvem eletrônica de seus vizinhos mais próximos, tornando a marca produzida pela indentação menor para um dado valor fixo da força aplicada e, conseqüentemente, o valor da microdureza é aumentado em relação à fase desordenada. Dessa forma, o efeito predominante para o aumento na dureza das ligas deve ser a reação de ordenamento da fase martensítica.

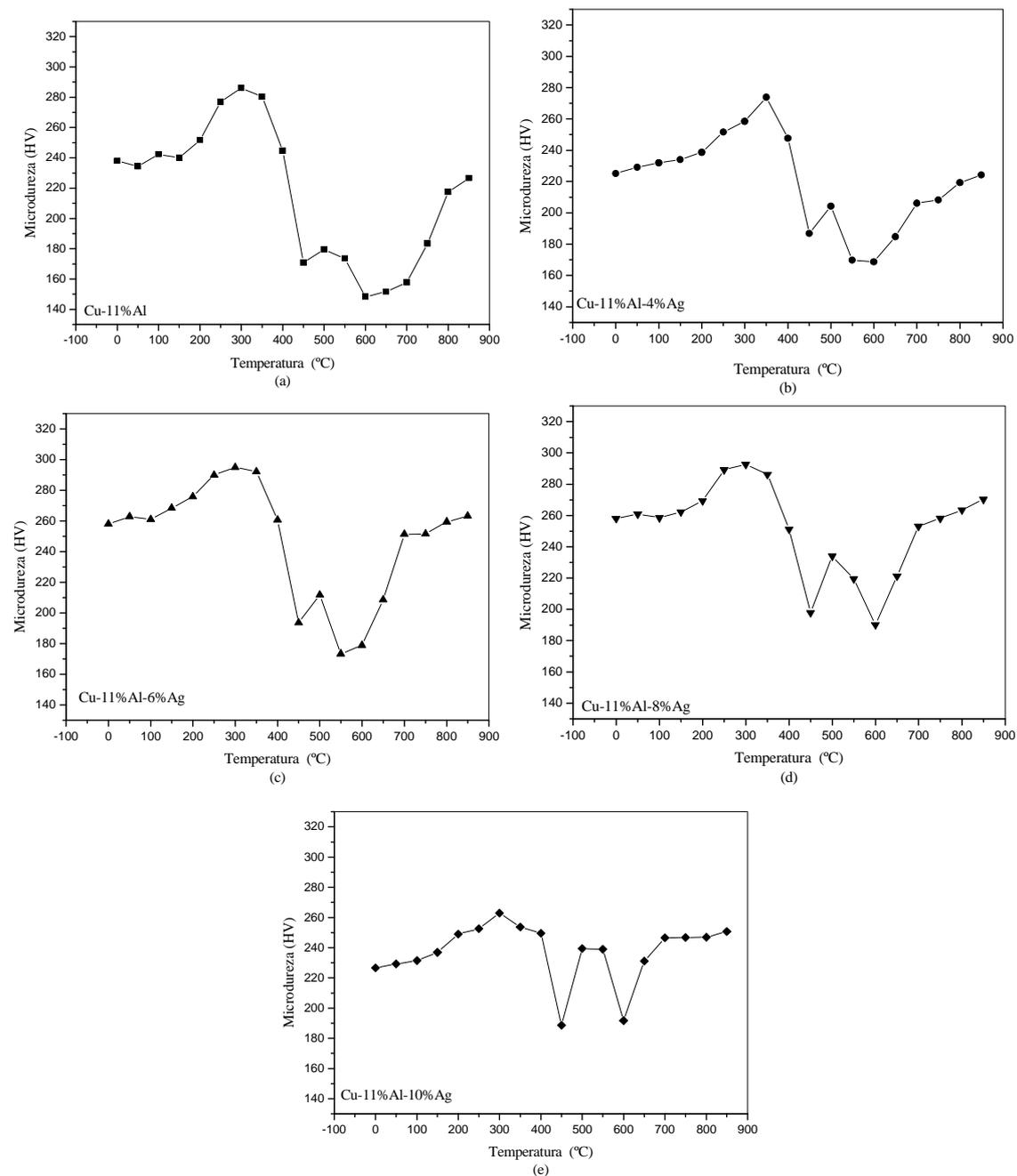


Figura 24 - Curvas de variação da microdureza em função da temperatura, obtidas para amostras inicialmente submetidas a têmpera a partir de 900°C.

Ainda no gráfico da figura 24-a, a diminuição dos valores da microdureza no intervalo de 300 a 400 °C está associada ao desordenamento da fase martensítica e à predominância, neste intervalo, do processo de precipitação da fase α . No intervalo de 400 a 600 °C ocorre inicialmente um pequeno aumento na dureza, provavelmente devido à transformação martensítica reversa $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ seguida de uma diminuição nos valores da microdureza devido à reação de decomposição $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ junto com a precipitação da fase α que antecede a reação de formação da fase β (pico 4 das figuras 12, 14 a 17); de 600 a 850 °C a microdureza da liga aumentou e este aumento deve estar relacionado à formação da fase martensítica β_1' a partir da fase β .

As figuras 24-b a 24-e mostram as curvas de variação da microdureza com a temperatura obtida para as ligas com adições de Ag. Os perfis destas curvas são bastante parecidos com aquele verificado para a amostra sem adições de Ag da figura 24-a. Nota-se que no intervalo de 400 a 500 °C o pequeno aumento na microdureza é intensificado com o aumento na concentração de Ag. Este efeito está relacionado com o aumento da fração relativa da fase β_1 na presença de Ag, devido ao decréscimo na velocidade da reação de decomposição $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ que aumenta a quantidade relativa de β_1 disponível para a transição $\beta_1 \rightarrow \beta$, conforme sugerido na discussão das figuras 12, 14 a 17 e 18-b.

Nas curvas da figura 24 pode-se observar ainda um aumento no valor final da microdureza das ligas, obtido para a temperatura de 850 °C, com o aumento na concentração de Ag. Esse efeito da adição de prata parece ser efetivo até 8%, indicando que o limite de solubilidade da prata na liga Cu-11%Al está entre 6 e 8 % (m/m).

As medidas de variação da microdureza das ligas com a concentração de Ag, para as ligas submetidas a recozimento prolongado, indicaram um aumento no valor da microdureza com o aumento na concentração de Ag para medidas obtidas na fase α e uma diminuição desses valores para medidas obtidas na fase perlítica. Esses resultados devem estar associados com a dissolução da fase α na fase perlítica e com a dissolução da prata na fase α . Os resultados obtidos por DSC e por medidas de microdureza partindo das amostras inicialmente submetidas a têmpera permitiram que se separasse duas reações que devem ocorrer no mesmo intervalo de temperaturas, a precipitação da fase α a partir da fase martensítica (que só pode ser detectada por DSC) e o ordenamento da fase martensítica (detectado somente por medidas de variação da microdureza com a temperatura e o tempo). Os resultados obtidos por medidas de

microdureza permitiram também que se estimasse que a solubilidade máxima de Ag na fase martensítica está em torno de 6 a 8%.

5.4. Influência de adições de prata no envelhecimento da liga Cu-11%Al

Considerando que a transformação martensítica reversa é o primeiro estágio da reação de decomposição da fase martensítica e que a fase β_1 no sistema Cu-Al só pode ser detectado por medidas in situ, como aquelas obtidas nos difratogramas de raios X mostrados na figura 20, buscou-se verificar a ocorrência ou não da reação de decomposição da fase martensítica no envelhecimento, o que indicaria se ocorreu a transformação martensítica reversa ou a estabilização da fase martensítica.

Para o estudo do envelhecimento da fase martensítica na liga Cu11%Al com adições de 0, 4, 6, 8 e 10%Ag (m/m) foram escolhidas oito temperaturas no intervalo de 200 a 550°C das curvas isocrônicas, mostradas na figura 24, que correspondem às seguintes transições: o ordenamento da fase martensítica junto com precipitação da fase α a partir da fase martensítica, a transição martensítica reversa $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ e a reação de decomposição $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$.

As figuras 25 a 29 mostram as curvas de variação da microdureza das ligas estudadas em função do tempo de envelhecimento, nas temperaturas escolhidas. Todas as amostras das ligas foram inicialmente submetidas a têmpera a partir de 900 °C e em seguida envelhecidas nas temperaturas de 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 e 550 °C.

Nas curvas da figura 25, correspondentes à liga Cu-11%Al, pode-se observar que o aumento de dureza foi sempre precedido de um período de incubação que diminui com o aumento da temperatura de envelhecimento. A estabilização da dureza, nas curvas de envelhecimento, é atingida mais rapidamente com o aumento da temperatura. Também é possível observar que, a partir da temperatura de envelhecimento de 400 °C, a dureza diminui depois da estabilização atingindo valores finais menores do que os observados no início das curvas. É possível verificar ainda que os valores de dureza inicial e de estabilização permanecem praticamente constantes com a variação da temperatura de envelhecimento, e esses valores estão de acordo com aqueles verificados no ponto inicial e no máximo da curva isocrônica obtida para a liga Cu-11%Al (figura 24-a).

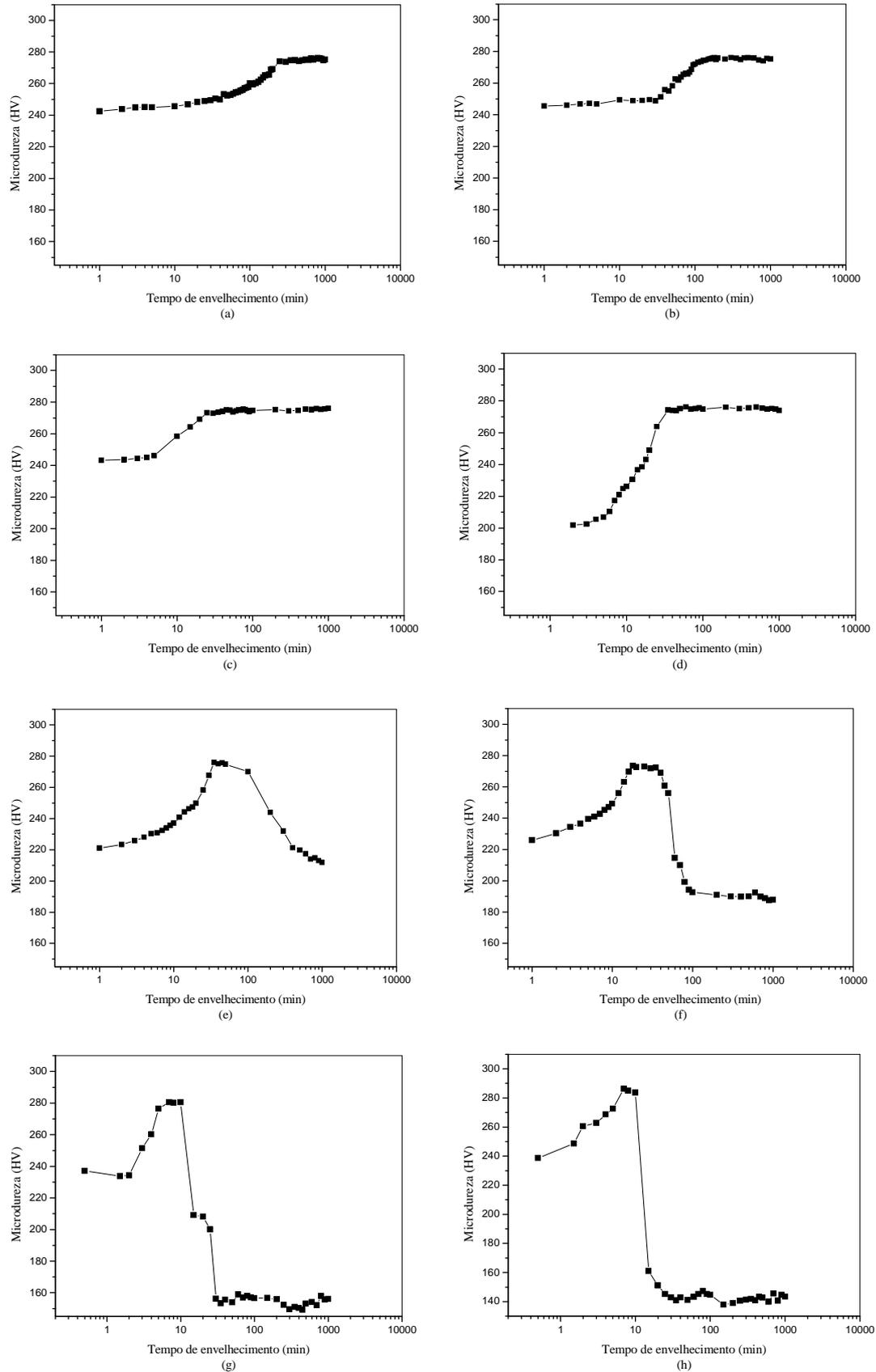


Figura 25 - Curvas de variação da microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidas para a liga Cu-11%Al inicialmente submetida a têmpera a partir de 900  C e em seguida envelhecida nas temperaturas de: a) 200  C, b) 250  C, c) 300  C, d) 350  C, e) 400  C, f) 450  C, g) 500  C e h) 550  C.

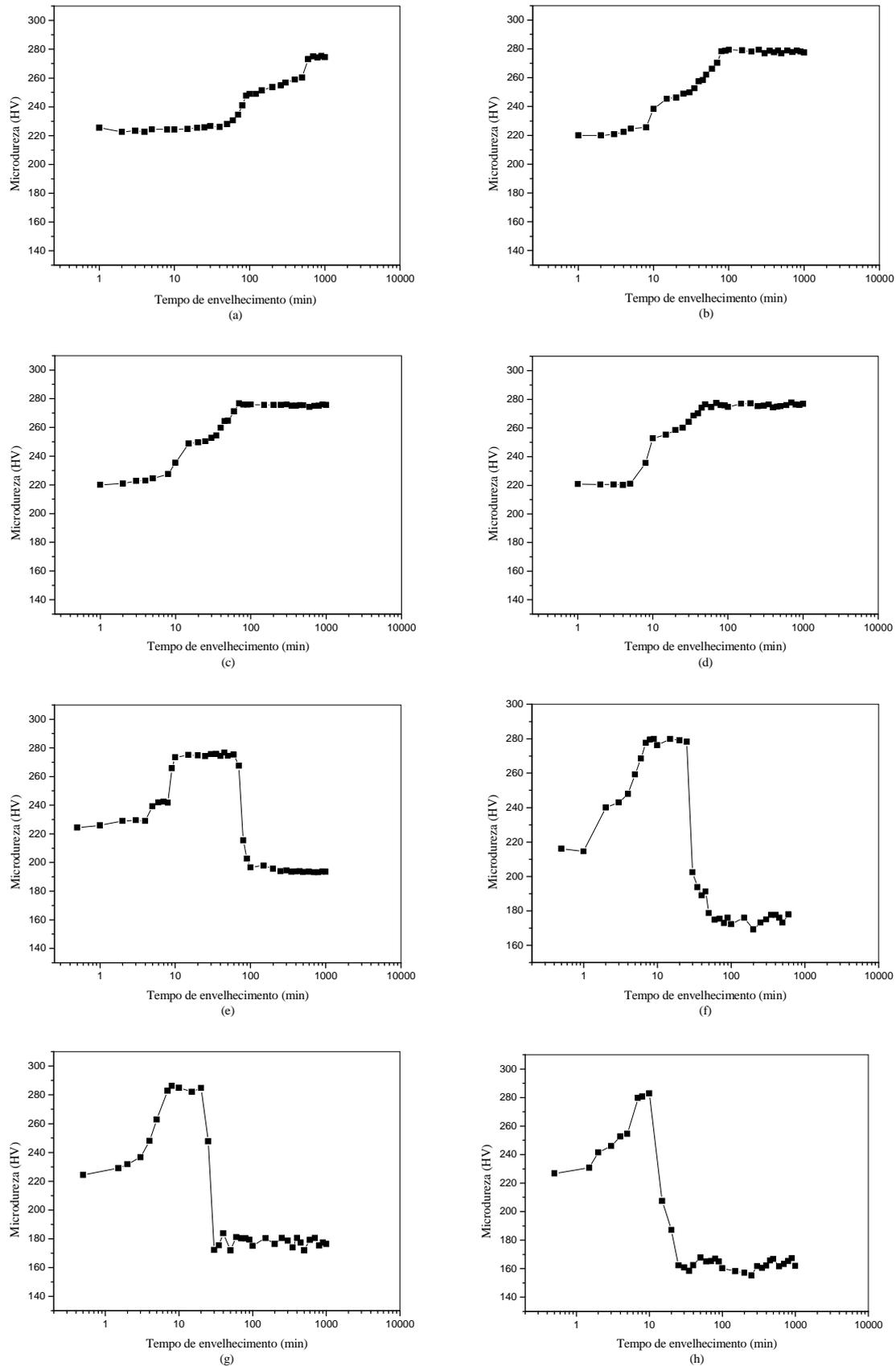


Figura 26 - Curvas de variação da microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidas para a liga Cu-11%Al-4%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 900 °C e em seguida envelhecida nas temperaturas de: a) 200 °C, b) 250 °C, c) 300 °C, d) 350 °C, e) 400 °C, f) 450 °C, g) 500 °C e h) 550 °C.

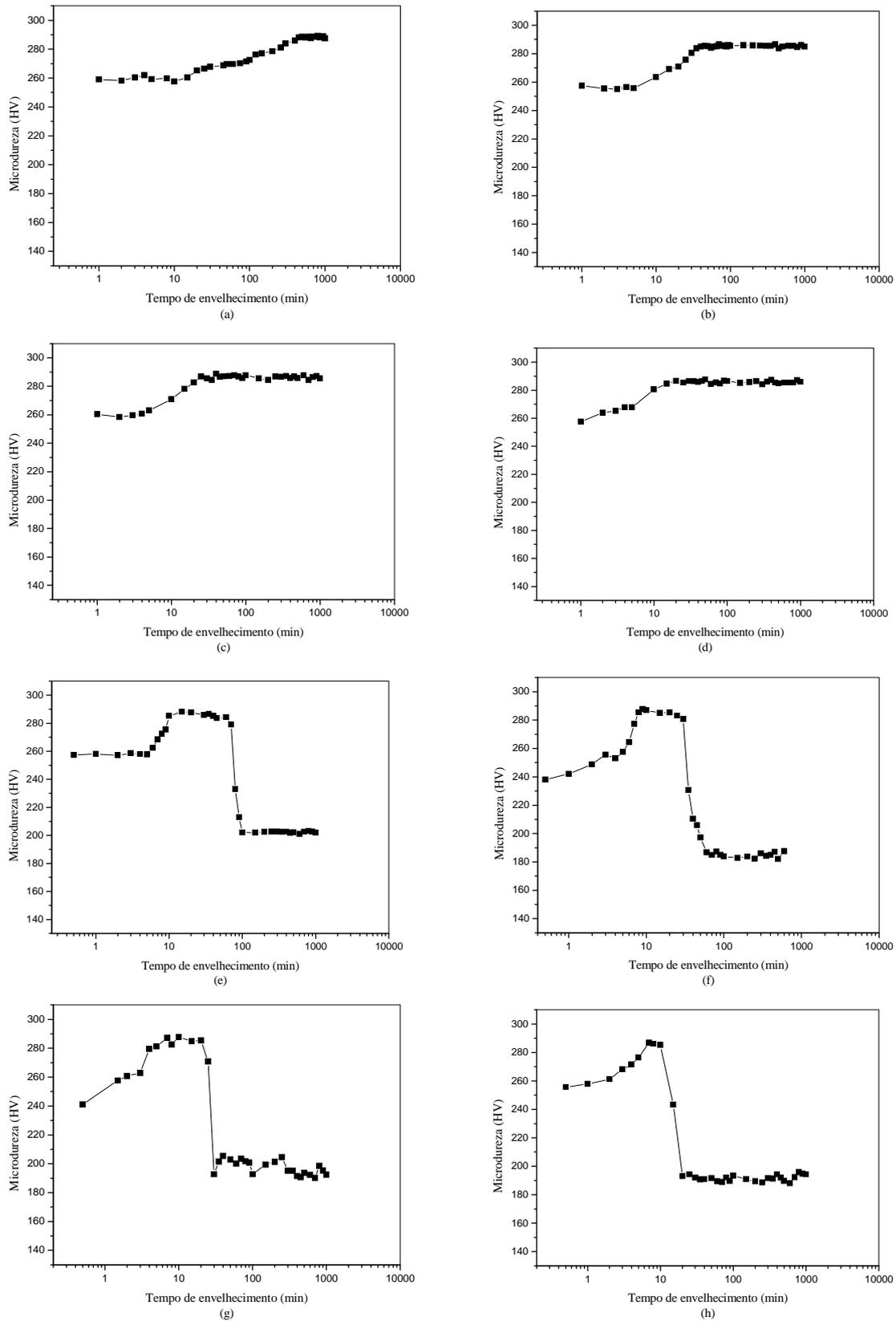


Figura 27 - Curvas de variação da microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidas para a liga Cu-11%Al-6%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 900 °C e em seguida envelhecida nas temperaturas de: a) 200 °C, b) 250 °C, c) 300 °C, d) 350 °C, e) 400 °C, f) 450 °C, g) 500 °C e h) 550°C.

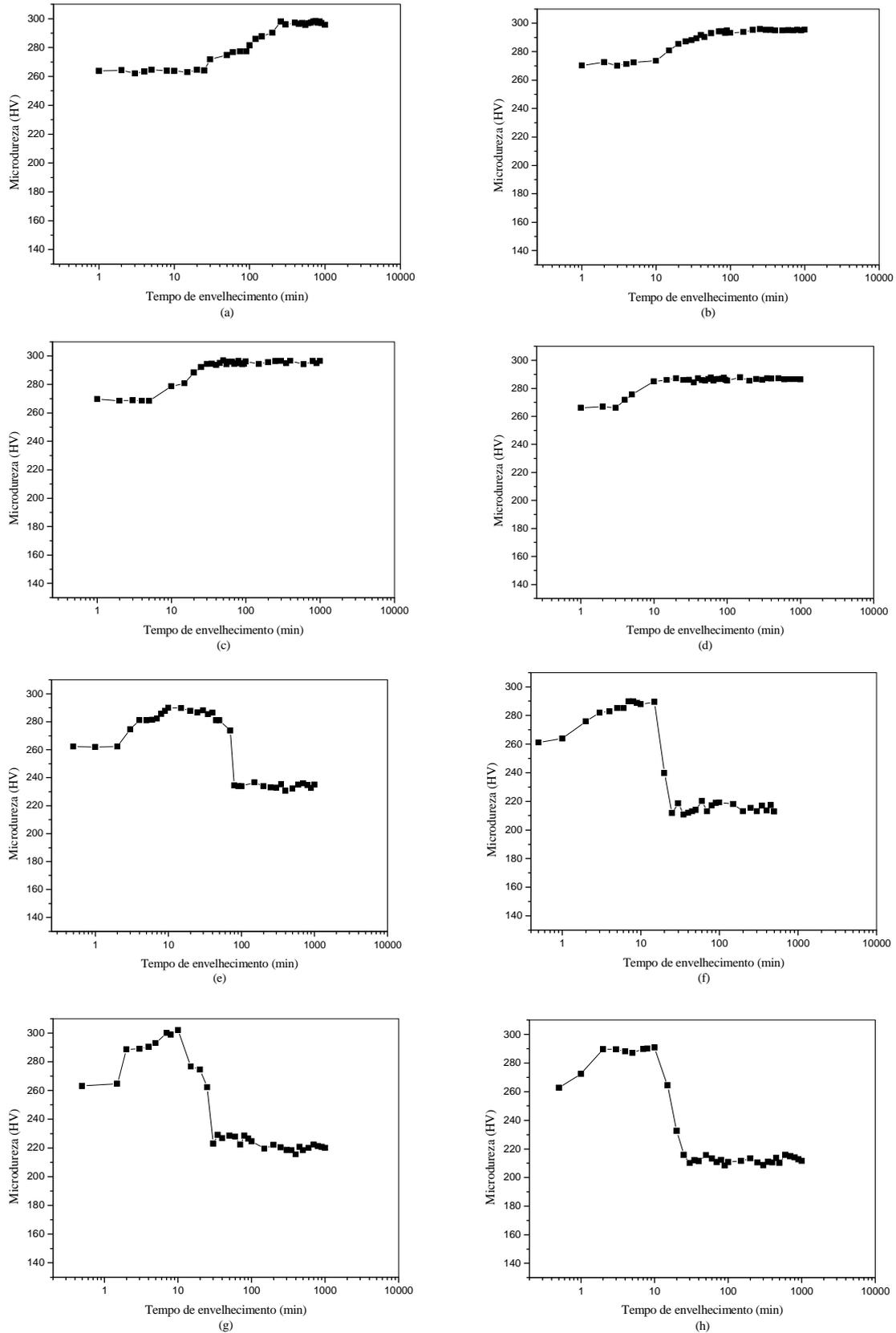


Figura 28 - Curvas de variação da microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidas para a liga Cu-11%Al-8%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 900 °C e em seguida envelhecida nas temperaturas de: a) 200 °C, b) 250 °C, c) 300 °C, d) 350 °C, e) 400 °C, f) 450 °C, g) 500 °C e h) 550°C.

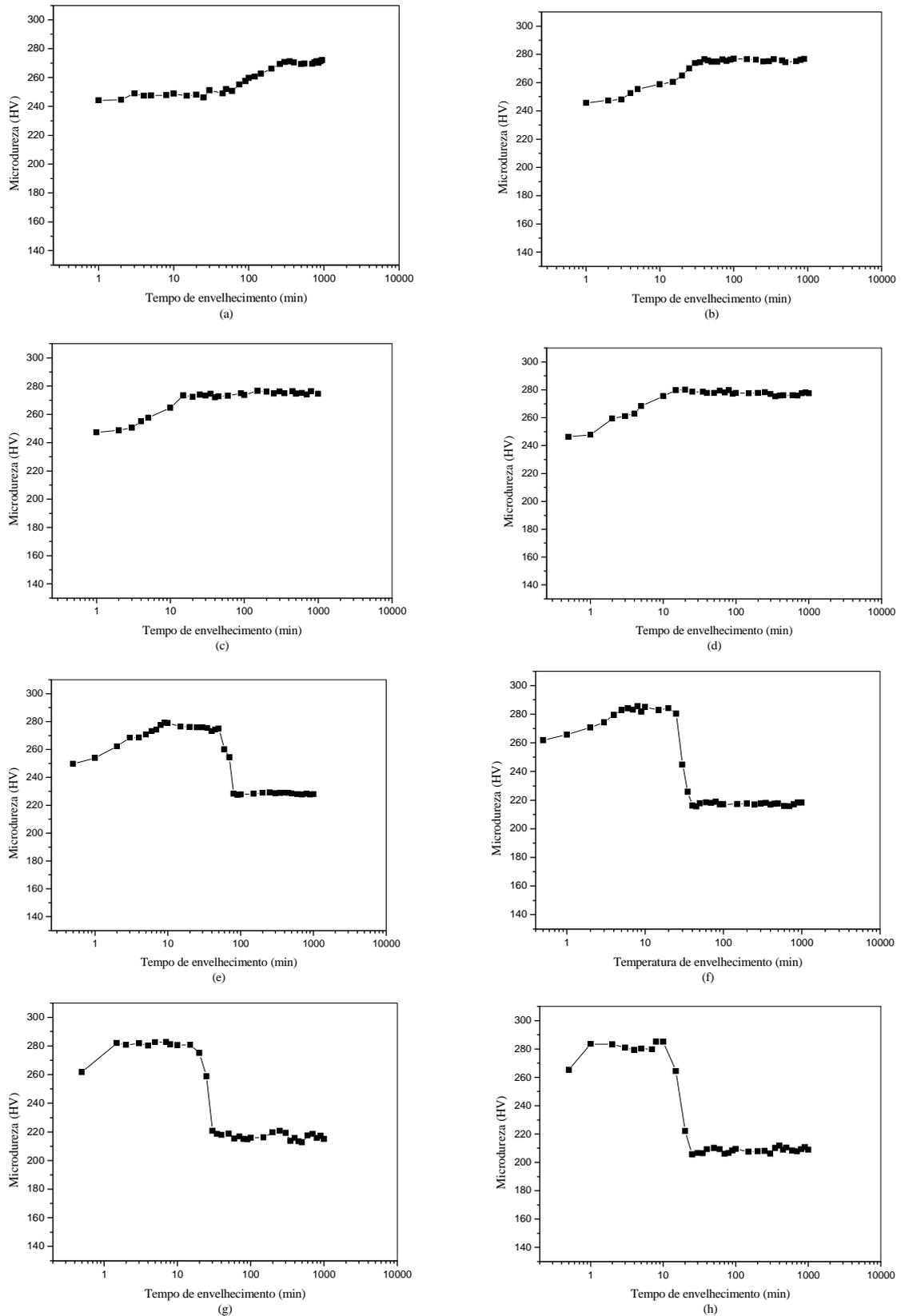


Figura 29 - Curvas de variação da microdureza em função do tempo de envelhecimento, obtidas para a liga Cu-11%Al-10%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 900 °C e em seguida envelhecida nas temperaturas de: a) 200 °C, b) 250 °C, c) 300 °C, d) 350 °C, e) 400 °C, f) 450 °C, g) 500 °C e h) 550°C.

As figuras 26, 27, 28 e 29 mostram as curvas da variação da microdureza em função da temperatura de envelhecimento, respectivamente, para as ligas Cu-11%Al-4%Ag, Cu-11%Al-6%Ag, Cu-11%Al-8%Ag e Cu-11%Al-10%Ag e pode-se verificar que essas curvas são bastante similares àquelas obtidas para a liga Cu-11%Al, mostrada na figura 25.

As figuras 30 a 33 mostram as micrografias obtidas por microscopia óptica para as ligas Cu-11%Al, Cu-11%Al-4%Ag, Cu-11%Al-6%Ag, Cu-11%Al-8%Ag e Cu-11%Al-10%Ag envelhecidas a 400 °C durante 1, 10, 70 e 100 minutos, respectivamente; as figuras 34 a 38 mostram as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para essas ligas envelhecidas a 550 °C durante 1, 10, 100, 500 e 1000 minutos, respectivamente. Nessas micrografias é possível observar a estrutura característica da fase martensítica β_1' e, para temperaturas de envelhecimento acima de 400 °C a precipitação da fase α sobre a fase martensítica. Os difratogramas de raios X mostrados nas figuras 39 e 40 confirmam esses resultados, indicando que, no intervalo de tempo e temperaturas em que ocorre a estabilização das curvas de variação da microdureza com o tempo de envelhecimento (figuras 25 a 29), não ocorreu a decomposição da fase martensítica e que a queda nos valores da microdureza nessas curvas deve estar associada à precipitação da fase α . Assim, os processos que devem estar ocorrendo no intervalo de temperatura e tempo considerados são o ordenamento da fase martensítica e a precipitação da fase α . O endurecimento inicial das ligas nas curvas das figuras 25 a 29 deve estar associado com o ordenamento da fase martensítica, enquanto a queda no valor da microdureza deve corresponder à precipitação da fase α a partir da martensita. A formação a fase complexa ($\alpha+\gamma_1$) não foi observada no intervalo de tempo e temperaturas analisado, sugerindo um processo de estabilização da fase martensítica.

Adições crescentes de Ag à liga Cu-11%Al parecem intensificar o efeito de estabilização da martensita, retardando ainda mais a transformação reversa e a conseqüente formação da fase ($\alpha+\gamma_1$), como mostrado e discutido nas curvas DSC das figuras 12, 14 a 18. Isso deve ser devido às características da Ag e sua interação com o Cu e Al.

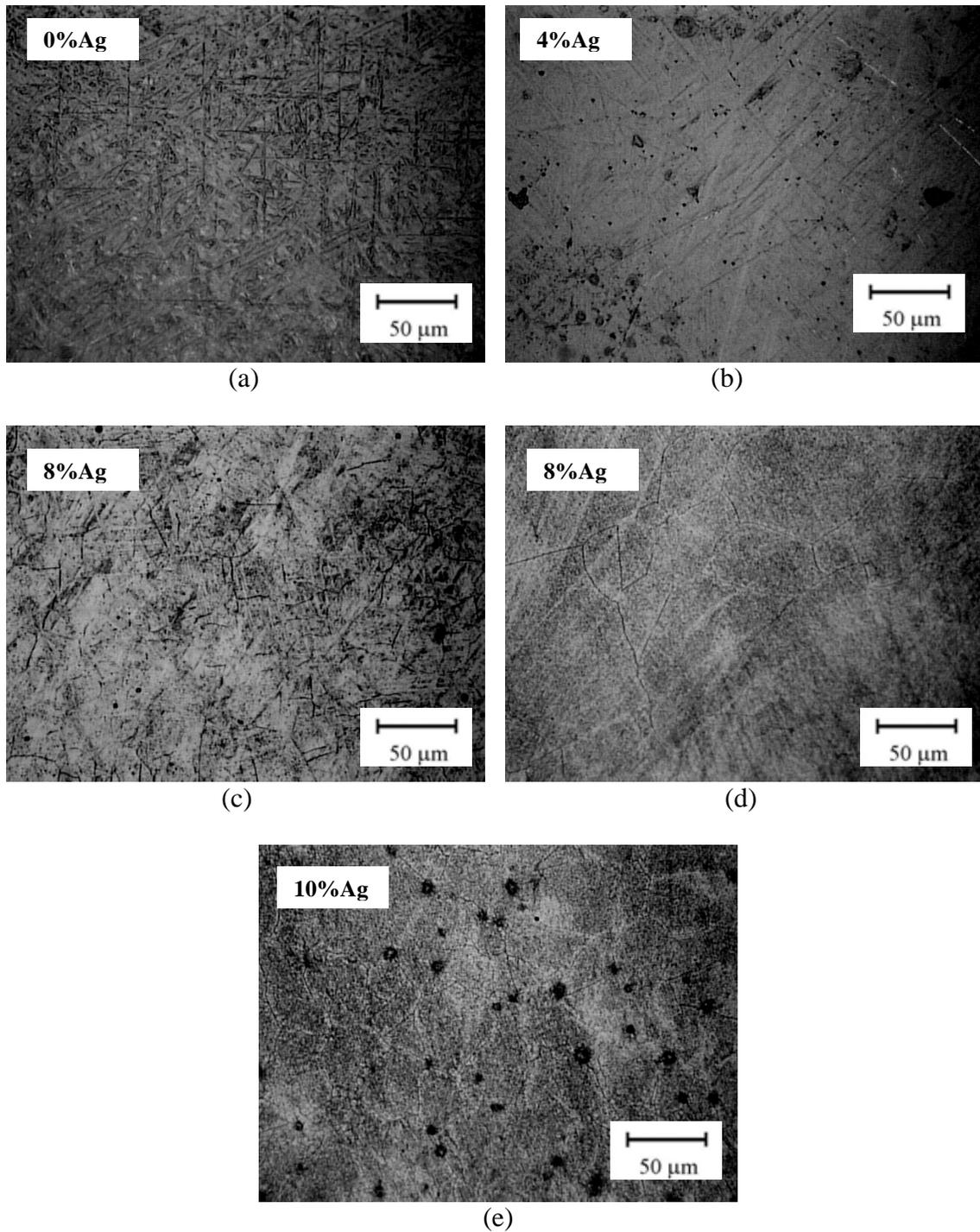


Figura 30 - Micrografias obtidas por microscopia óptica (200X) para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera e em seguida envelhecidas durante 1 minuto a 400°C.

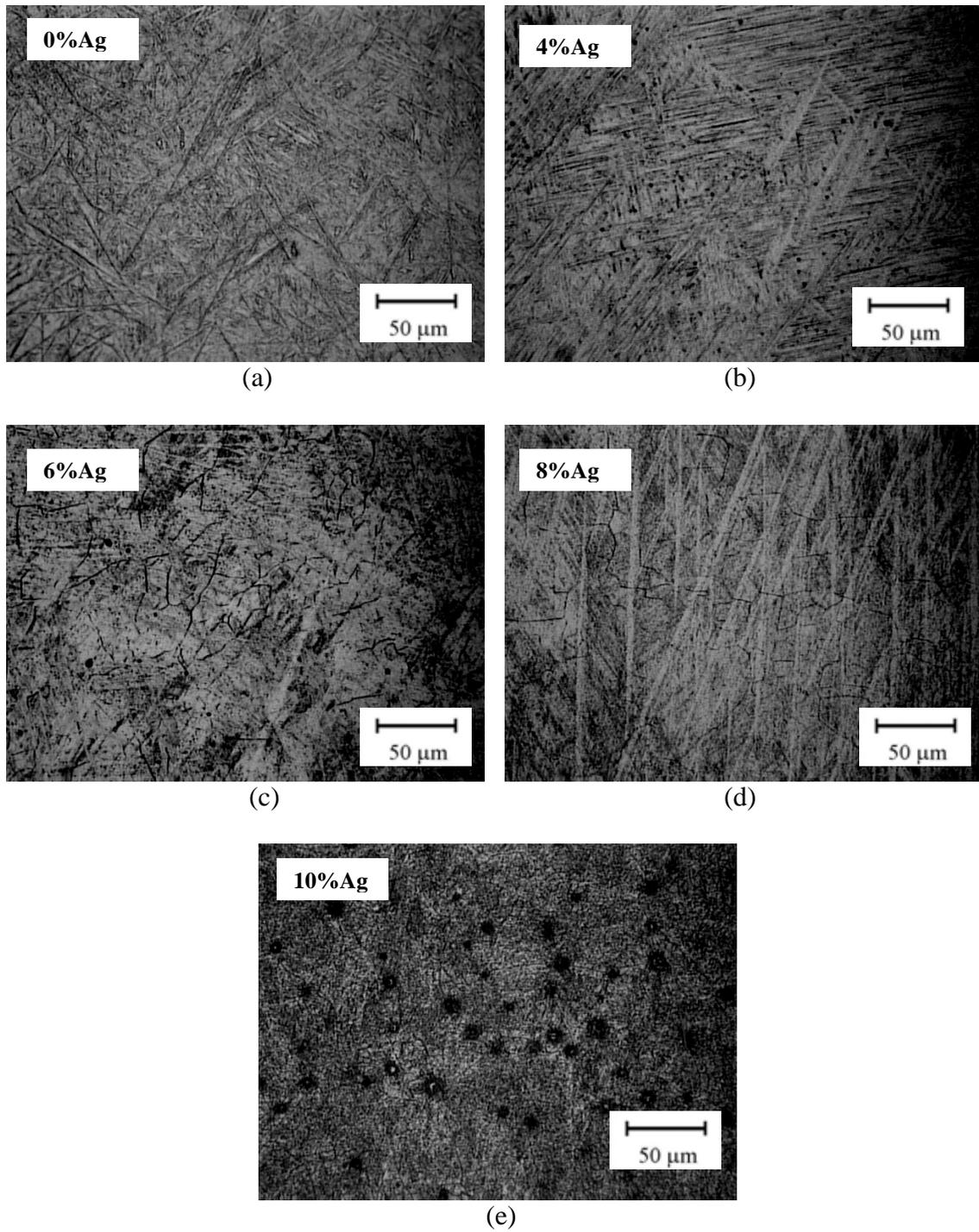


Figura 31 - Micrografias obtidas por microscopia óptica (200X) para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera e em seguida envelhecidas durante 10 minutos a 400°C.

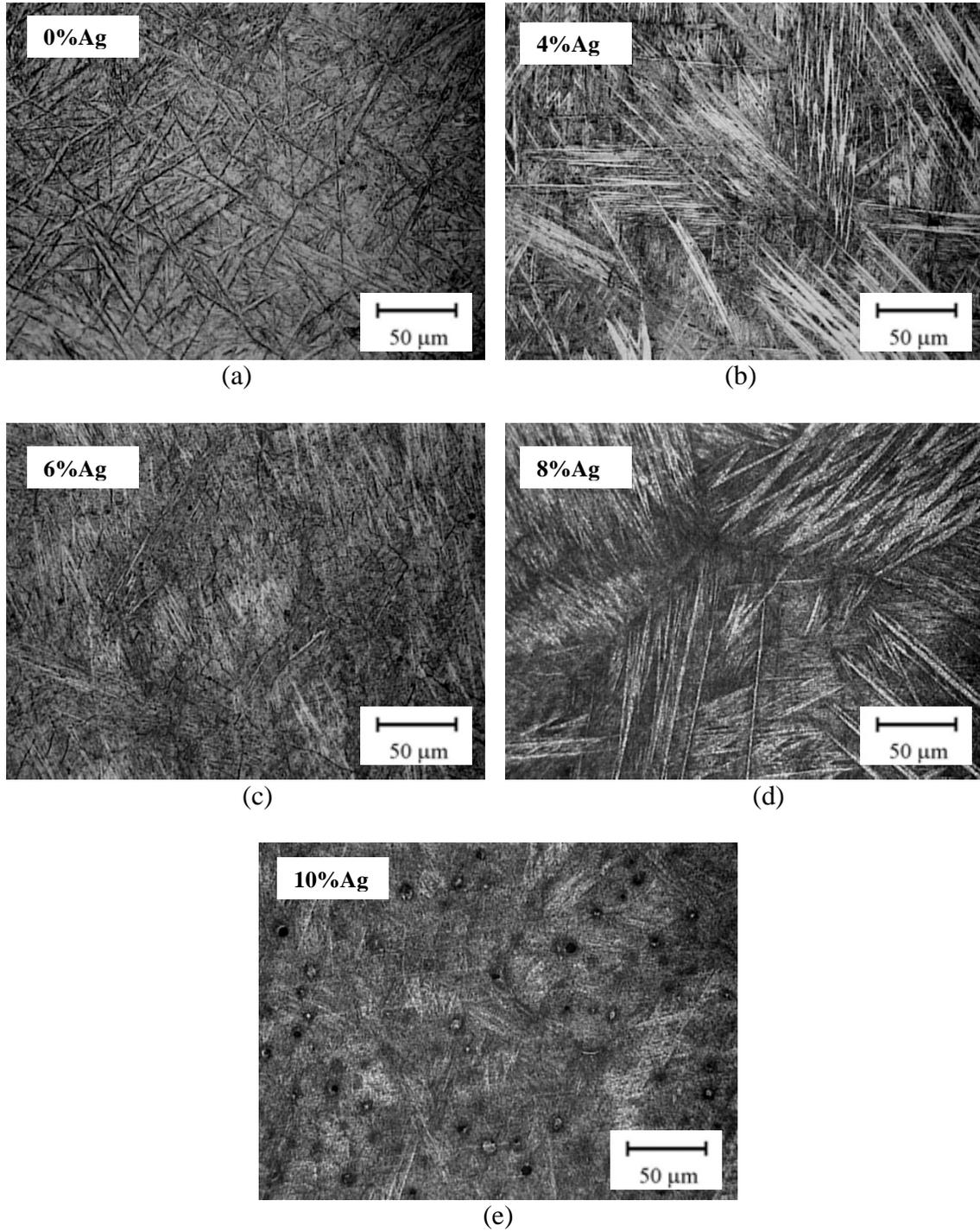


Figura 32 - Micrografias obtidas por microscopia óptica (200X) para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera e em seguida envelhecidas durante 70 minutos a 400°C

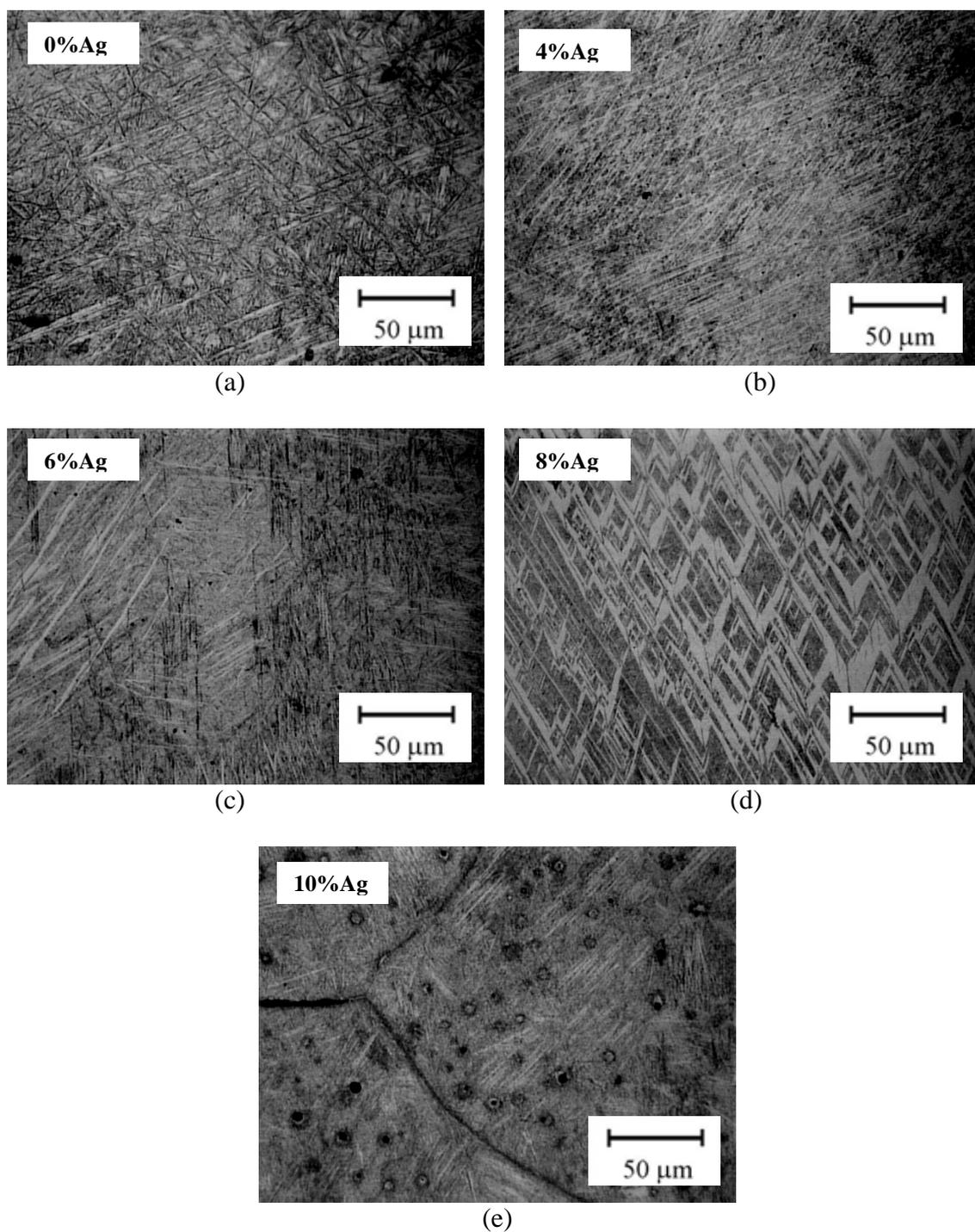


Figura 33 - Micrografias obtidas por microscopia óptica (200X) para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera e em seguida envelhecidas durante 100 minutos a 400°C

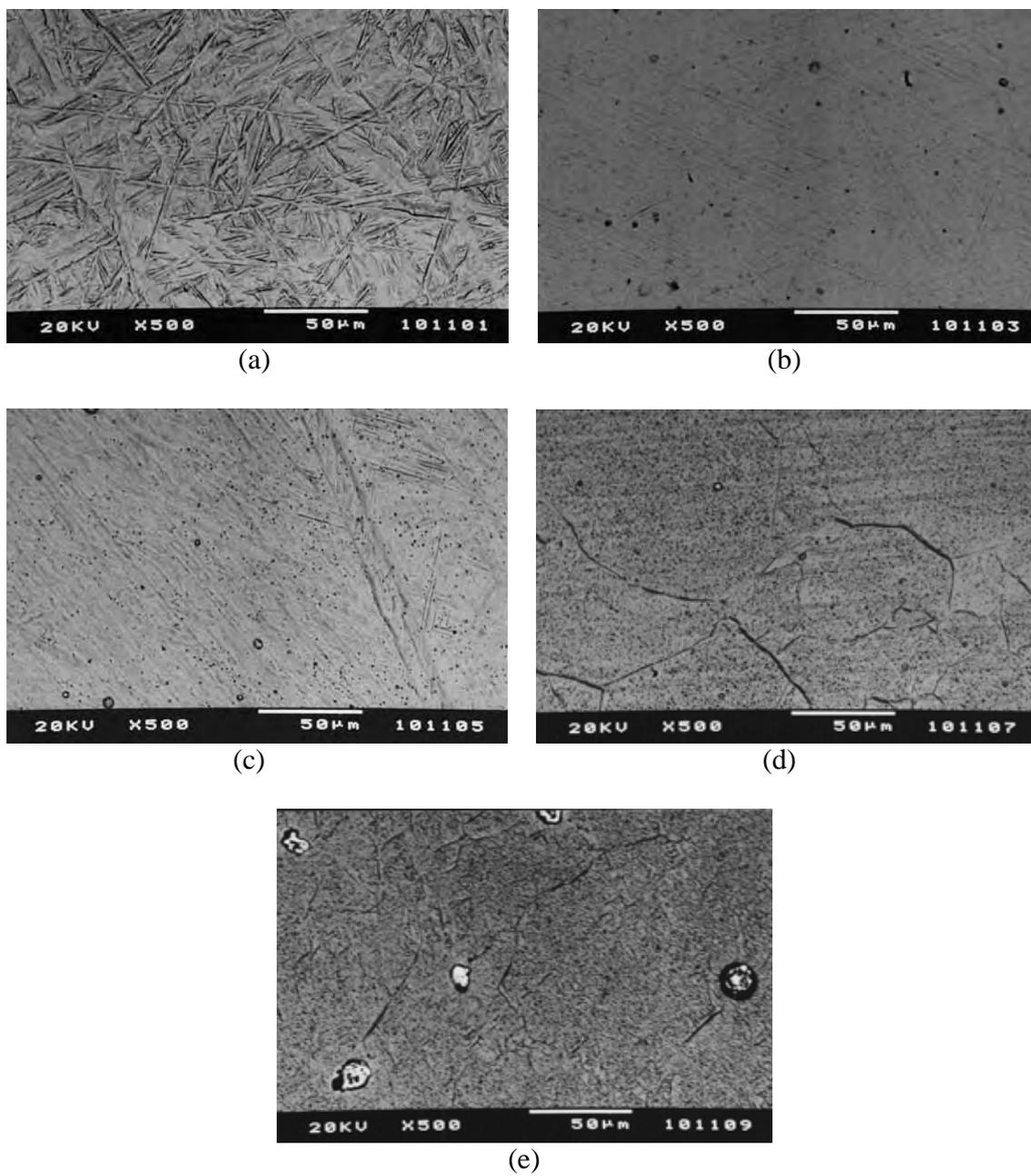


Figura 34 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (BEI) para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera e em seguida envelhecidas durante 1 minuto a 550°C.

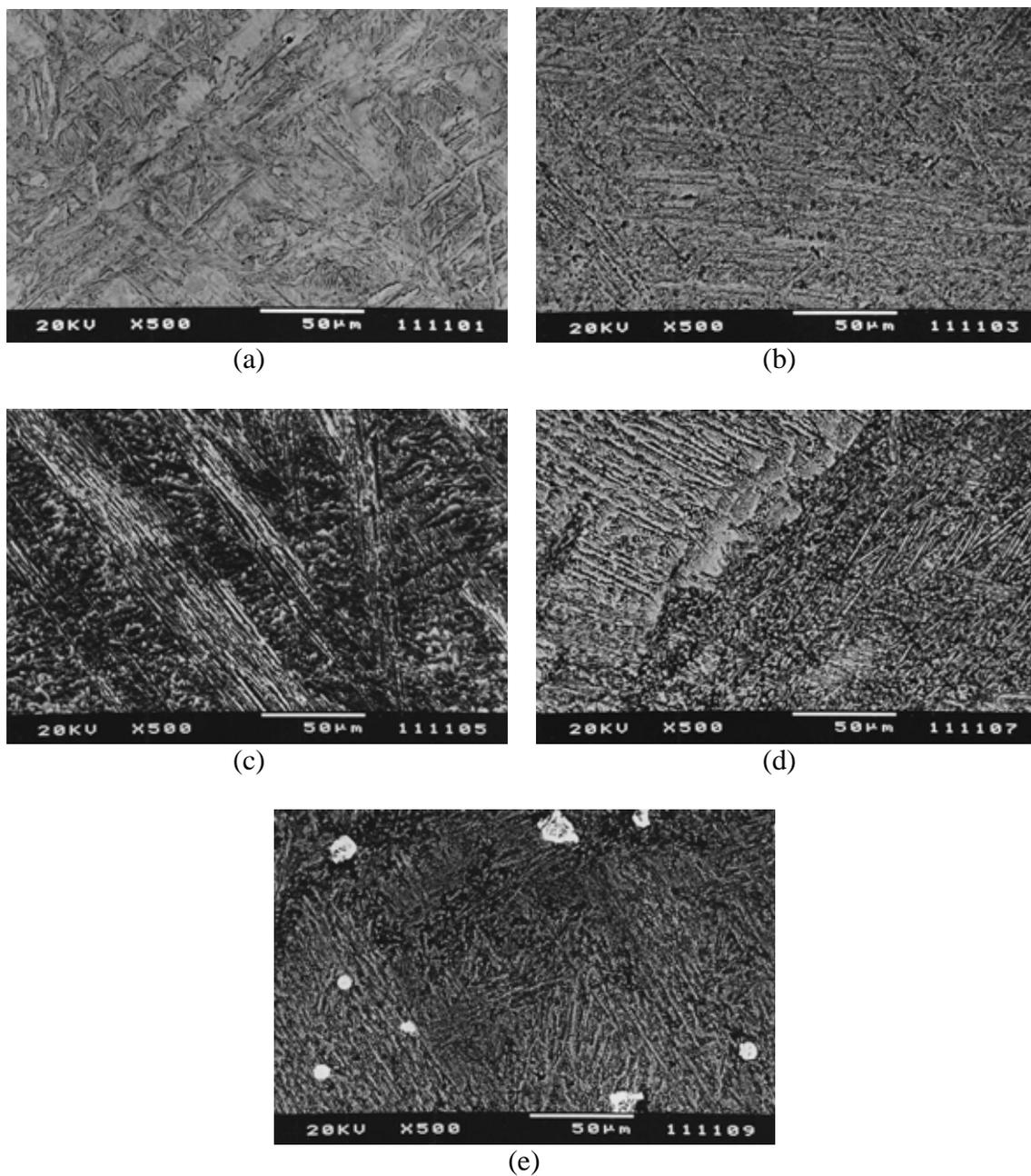


Figura 35 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (BEI) para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera e em seguida envelhecidas durante 10 minutos a 550°C.

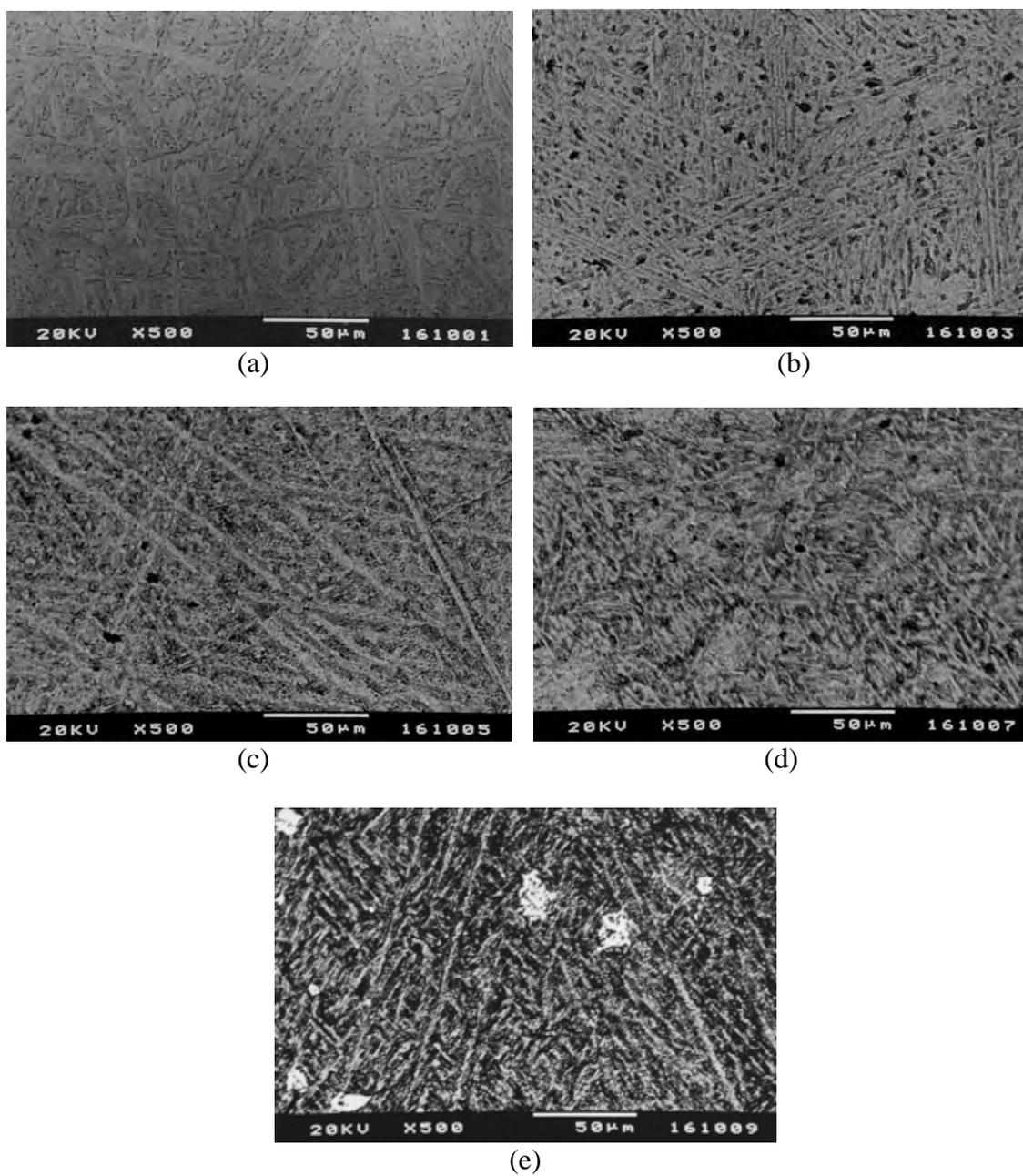


Figura 36 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (BEI) para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera e em seguida envelhecidas durante 100 minutos a 550°C.

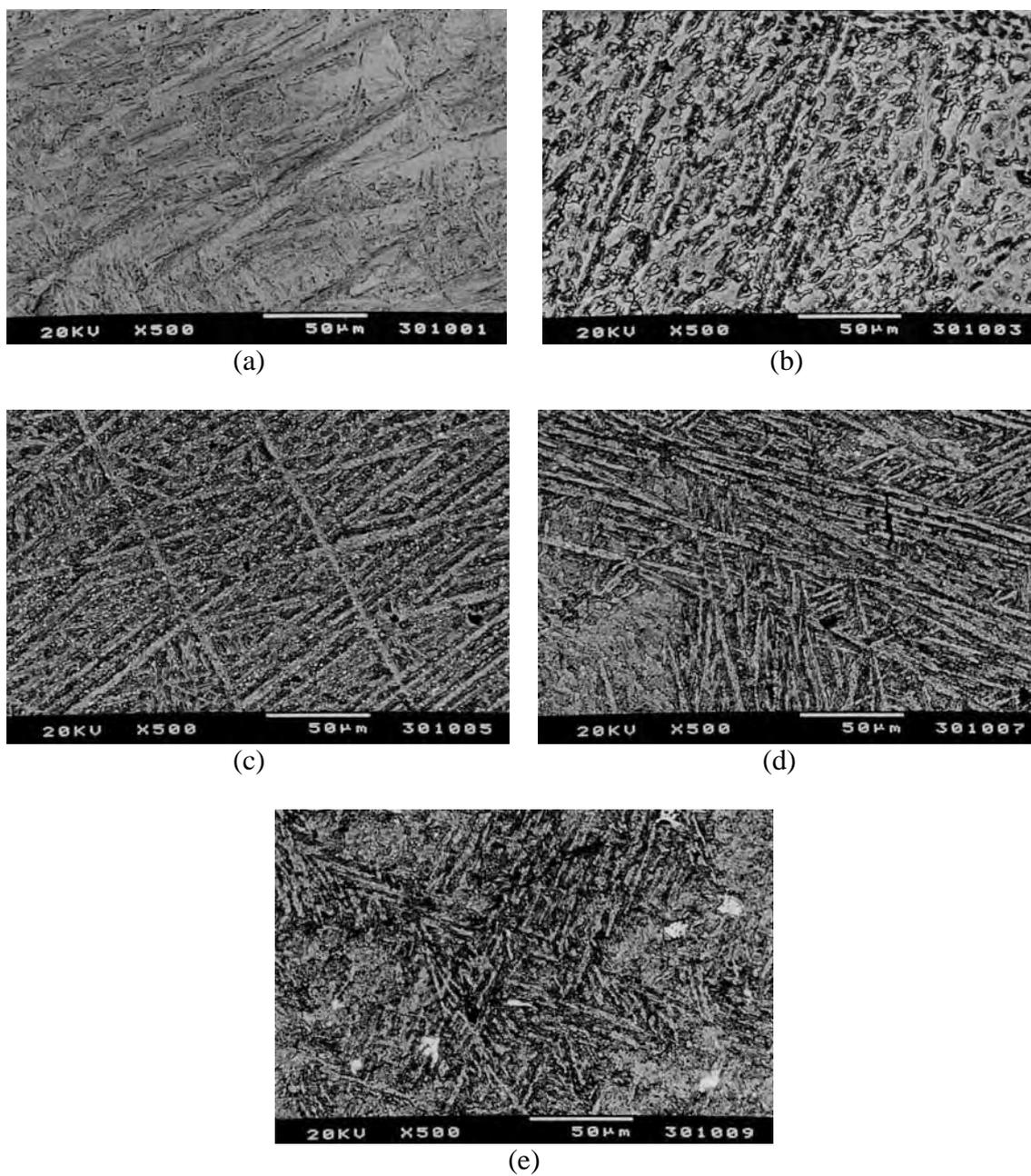


Figura 37 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (BEI) para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera e em seguida envelhecidas durante 500 minutos a 550°C.

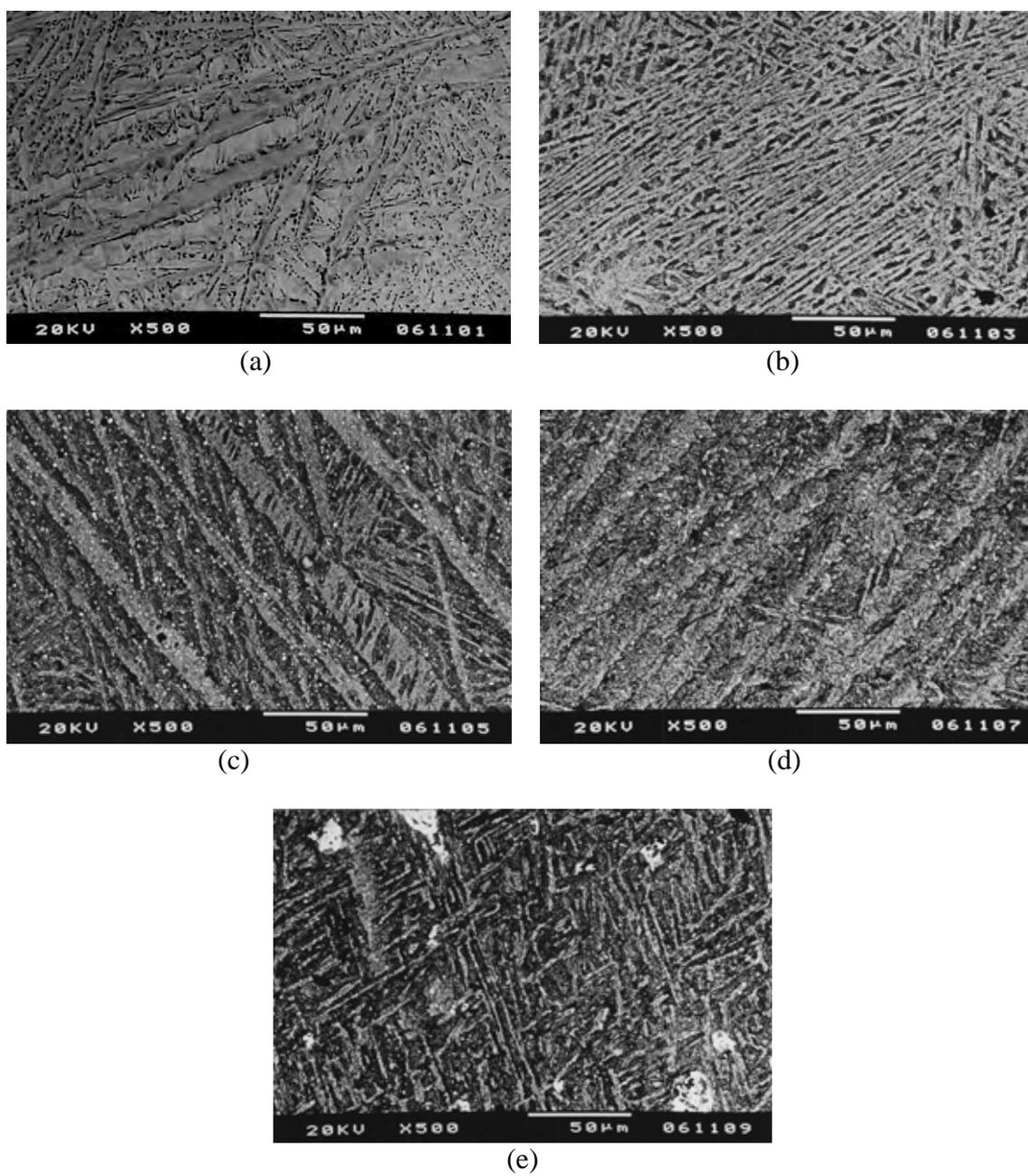


Figura 38 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (BEI) para as ligas estudadas inicialmente submetidas a têmpera e em seguida envelhecidas durante 1000 minutos a 550°C.

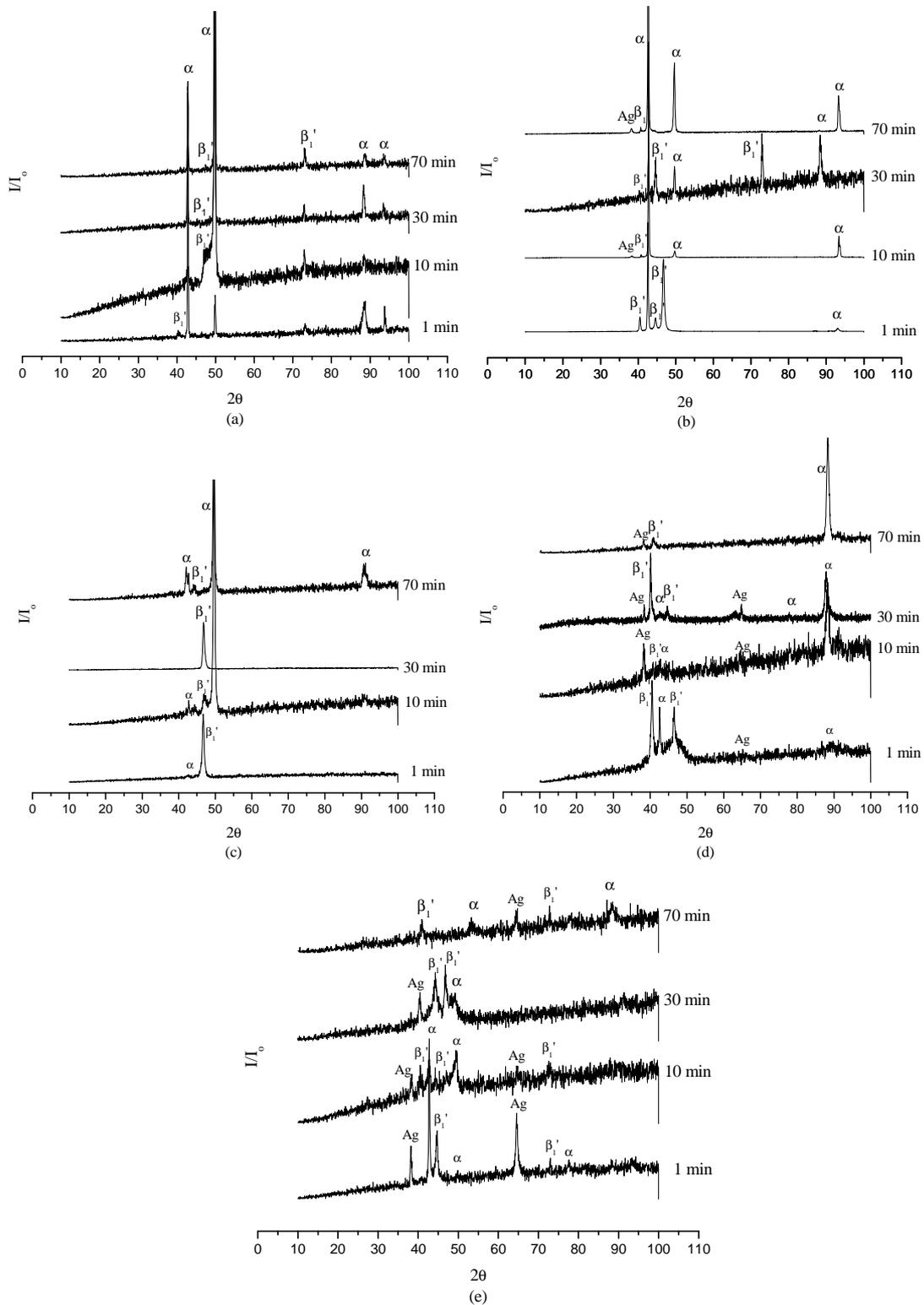


Figura 39 - Difractogramas de raios X obtidos para as ligas envelhecidas a 400 °C: (a) Cu-11%Al, (b) Cu- 11%Al-4%Ag, (c) Cu-11%Al-6%Ag, (d) Cu-11%Al-8%Ag e (e) Cu-11%Al-10%Ag.

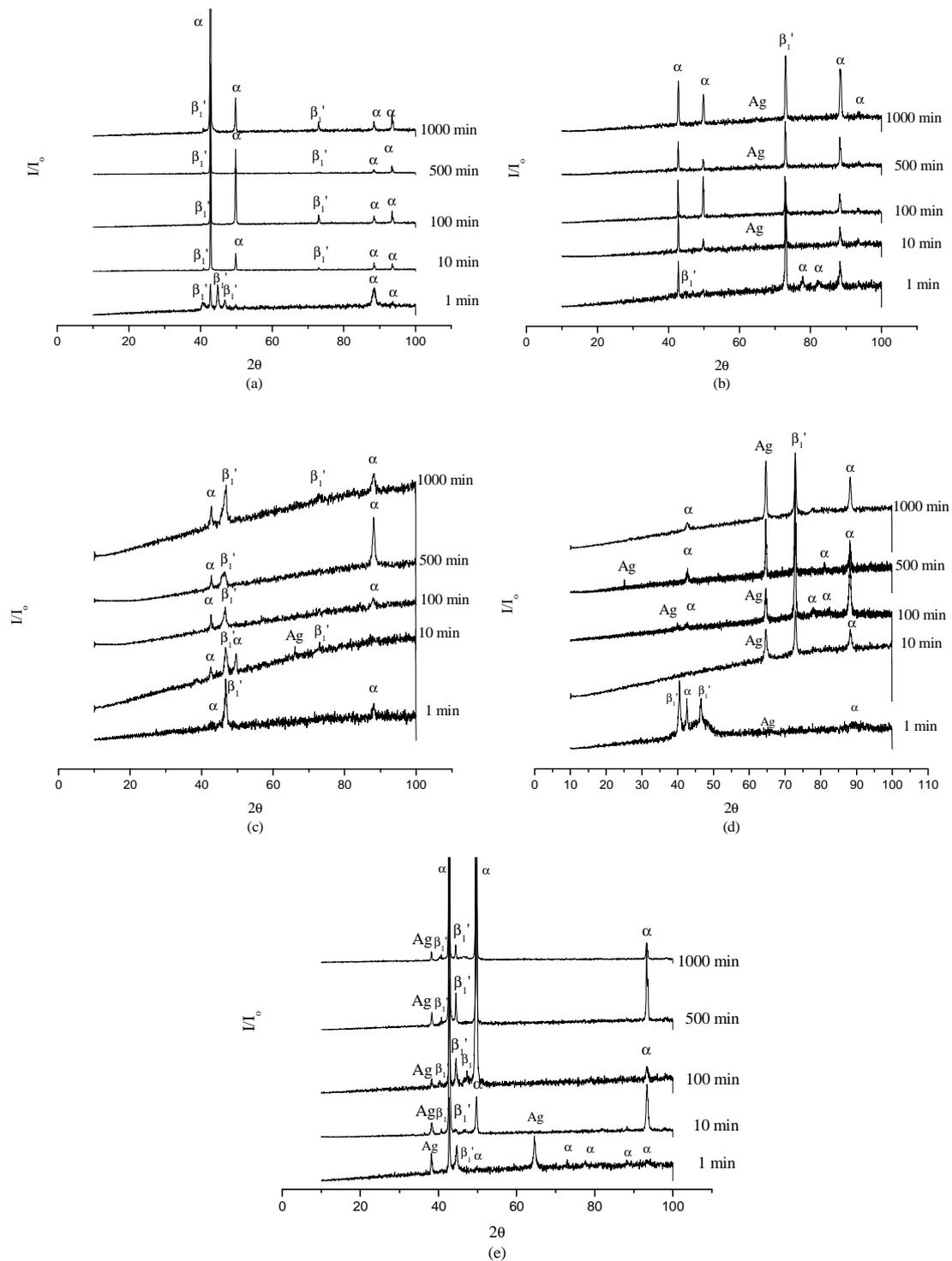


Figura 40 - Difractogramas de raios X obtidos para as ligas envelhecidas a 550 °C: (a) Cu-11%Al, (b) Cu- 11%Al-4%Ag, (c) Cu-11%Al-6%Ag, (d) Cu-11%Al-8%Ag e (e) Cu-11%Al-10%Ag.

A fase α das ligas Cu-Al-Ag é uma solução sólida de Al e Ag no cobre, e a fase β , de altas temperaturas, tem sua estrutura baseada no sistema Cu-Al⁸⁰. Em temperaturas elevadas estas fases são ambas desordenadas e, no resfriamento, a fase β tende a se ordenar mais que a fase α , devido ao número maior de pares Al-Cu e à presença da prata. A falha de miscibilidade do sistema Cu-Ag é resultado da disparidade excessiva entre os átomos de Cu e Ag (fator de tamanho grande), enquanto o sistema Ag-Al é um exemplo de um fator de tamanho pequeno⁸⁰. Dessa forma, a solubilidade da Ag é maior na fase β que na fase α e a interação Al-Ag será responsável pelo aumento no número de pares Al-Cu. Essa interação Al-Ag perturba o equilíbrio dos átomos de Al da fase α e eleva a fração relativa de Al disponível para combinar com o Cu. Esse efeito deve ser o responsável pelo deslocamento de equilíbrio, pois os átomos de Al solubilizados na fase α são dragados para os contornos pelos átomos de Ag e o equilíbrio eletrostático da fase α é mantido à custa dos átomos de Ag solubilizados nessa fase. Esse excesso de Al nos contornos produzirá uma fração mais elevada da fase β .

Na têmpera, a fase martensítica β_1' formada herda a ordem da fase β_1 e parte dos átomos de Ag é retida na fase martensítica e outra parte na fase α . Os átomos de Ag dissolvidos na fase martensítica são distribuídos como defeitos de estrutura, aumentando a concentração de defeitos de estrutura e os campos de tensão assimétricos.

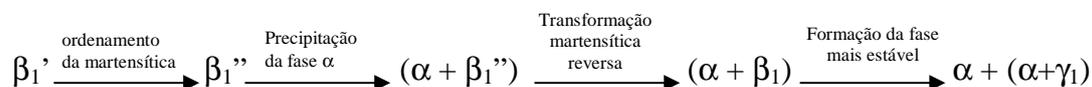
No envelhecimento, a difusão de Ag retida na fase α para os contornos de grão produzirá os precipitados ricos em Ag (pico P_6 das curvas DSC das figuras 12, 14 a 18) e a redistribuição dos defeitos e o alinhamento dos campos de tensão a algumas configurações específicas no estado martensítico⁸¹ resultarão em um abaixamento da energia livre da martensita, aumentando assim a estabilidade dessa fase. O ordenamento da fase martensítica conduzirá o sistema a uma diferença grande de energia entre esta fase e a fase matriz (β_1) e a temperatura de re-transformação é elevada⁸⁰.

A ausência da reação de decomposição da fase martensítica β_1' , no intervalo de tempo e temperatura considerado no envelhecimento das ligas com adições de Ag, indica que a estabilização da martensita pode também estar relacionada a mudanças no ordenamento de curto alcance devido à difusão dentro da mesma sub-rede⁸¹. O aumento na fração relativa de Al, devido à interação Al-Ag, deve estar aumentando a probabilidade de se encontrar átomos de Al em torno de um átomo de Cu. Durante a têmpera, esta distribuição atômica é herdada da fase matriz (β_1) para a martensita e, no

envelhecimento, esta distribuição metaestável mudará para uma mais estável. Dessa forma, a configuração de ordem de curto alcance da fase parente (β_1), resultante de martensita envelhecida, será diferente daquela encontrada na fase matriz original (β_1) e esse efeito deve também contribuir para o aumento da temperatura da transformação reversa e a conseqüente estabilização da fase martensítica. Assim, nas ligas estudadas não foi verificada a ocorrência da reação de decomposição da fase martensítica, conseqüentemente, não foi observada a reação martensítica reversa $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ e parte da reação de decomposição da fase $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$. Segundo a discussão apresentada, duas reações bem definidas estão presentes no processo em estudo. A primeira é a reação de ordenamento da fase martensítica β_1' e a segunda é a precipitação da fase α a partir da fase martensítica.

5.5. Influência de adições de Ag na cinética isotérmica de envelhecimento da liga Cu-11%Al

As reações esperadas durante o envelhecimento da fase martensítica β_1' em ligas de Cu-Al são³⁶



mas esta seqüência não foi completada na liga Cu-11%Al com e sem adições de Ag, no intervalo de temperatura e tempo considerado neste projeto. Os dados obtidos a partir do envelhecimento das ligas indicaram que as reações que compõem o processo são: o ordenamento da fase martensítica seguido, para temperaturas de envelhecimento acima de 400 °C, da precipitação da fase α .

A formação da fase complexa ($\alpha + \gamma_1$) em ligas de Cu-Al segue um mecanismo de nucleação e crescimento, mas como não houve a formação desta fase e o processo responsável pelo aumento da microdureza observado nas curvas de envelhecimento foi a formação de uma fase martensítica ordenada, nenhum processo de nucleação e crescimento pode ser associado com o aumento da microdureza nos estágios iniciais das curvas de envelhecimento. Sendo assim, a equação de Jonhson-Mehl-Avrami, inicialmente proposta para o estudo cinético deste projeto, não é adequada para tal

análise, já que esta é utilizada somente em casos específicos de processo de nucleação e crescimento⁸². Dessa forma, o processo cinético foi analisado utilizando outro modelo.

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

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

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



a velocidade da reação em qualquer instante t pode ser definida por qualquer uma das relações: $-dc_x/dt$, $-dc_y/dt$, dc_c/dt , dc_d/dt onde c_x , c_y , c_c e c_d são as concentrações dos componentes no instante t . Além disso, a fração transformada $y(t)$ pode ser também definida em função de qualquer propriedade que seja responsável pela concentração, como por exemplo:

$$y(t) = \frac{c_x(0) - c_x(t)}{c_x(0) - c_x(\infty)} \quad (10)$$

onde $c_x(0)$, $c_x(t)$ e $c_x(\infty)$ são as concentrações de X no início da reação, no tempo t e depois que a reação tenha se completado, respectivamente.

Em geral, para valores fixos de temperatura e outras variáveis experimentais, a velocidade de uma reação é então função do tempo, pois as velocidades das reações dependem da concentração dos reagentes e estes mudam continuamente durante a reação. Portanto, não é conveniente usar valores numéricos de velocidade em uma discussão cinética, porque seria necessário associar cada valor apropriado à fração transformada. Esta dificuldade é contornada colocando os resultados em termos de uma

equação de velocidade, que expressa a dependência funcional da velocidade com a fração transformada ou com a concentração. A forma geral de uma equação de velocidade é:

$$\frac{dy}{dt} = k_y f(y) \quad (11)$$

na qual $f(y)$ é uma função de y e k_y é uma constante conhecida como constante de velocidade; $f(y)$ e k_y são parâmetros determinados a partir de dados experimentais. Experimentalmente, alguma propriedade física relacionada a y é medida e não dy/dt . Conseqüentemente a equação (11) deve ser colocada em uma forma mais adequada. A separação das variáveis e a integração desta equação fornecem;

$$g(y) = k_y t \quad (12)$$

onde $g(y)$ é uma outra função de y . A equação (12) é a forma generalizada das equações integradas de velocidade. Uma vez estabelecida a equação integrada da velocidade, a constante de velocidade e a função $f(y)$ podem ser determinadas.

A dependência da constante de velocidade com a temperatura segue uma equação do tipo de Arrhenius, como já visto anteriormente (página 8, eq. (6)), que, na forma logarítmica pode ser escrita como

$$\log k_y = \left(\frac{\log A_A}{2,3} \right) - \frac{E_A}{2,3K} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (13)$$

Em alguns casos é desejável tornar o valor de E_A independente da função empírica $f(y)$. Já que y e t estão funcionalmente relacionados, é possível escolher o tempo t ao invés da fração transformada y como a variável dependente. Sendo assim, a equação (11) pode ser escrita na forma

$$dt = k_y^{-1} f^{-1}(y) dy \quad (14)$$

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

$$t_y = k_y^{-1} \int_{y=0}^{y=Y} f^{-1}(y) dy \quad (15)$$

Se a reação for estudada em uma série de temperaturas, com todas as outras variáveis mantidas constantes, o tempo t_y pode ser associado a um valor de y medido em cada temperatura. Considerando que a função $f(y)$ não varia no intervalo de temperaturas estudado, a integral na equação (15) apresentará um valor numérico constante.

Portanto,

$$t_y \propto k_y^{-1} \quad (16)$$

$$t_y = A_a^{-1} e^{\frac{E_a}{KT}} \quad (17)$$

e

$$\ln t_y = \text{const} - \ln A_A + \frac{E_A}{K} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (18)$$

Dessa forma, um gráfico de $\ln t_y$ em função de $1/T$ deve fornecer uma relação linear e o coeficiente angular da reta será $\frac{E_a}{K}$ ⁵⁷.

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

$$y(t) = \frac{Hv_t - Hv_o}{Hv_\infty - Hv_o} \quad (19)$$

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

Os dados obtidos neste estudo, a partir da caracterização das ligas no envelhecimento, indicaram que as reações que compõem o processo são: o ordenamento da fase martensítica seguido pela reação de precipitação da fase α . Portanto, a formação de fase matriz (β_1) e a consequente decomposição eutetóide não ocorreram na liga Cu-11%Al com e sem adições de prata.

A figura 41 mostra os gráficos de variação da fração transformada em função do tempo de envelhecimento, nos quais é possível observar que o valor da fração transformada, para todas as amostras, aumenta com o tempo de envelhecimento até atingir um máximo e depois permanece constante. Este valor máximo deve estar relacionado com o término da reação. É importante notar que apenas a porção das curvas de envelhecimento das figuras 25 a 29 associadas com o aumento dos valores da microdureza foi analisada por este método.

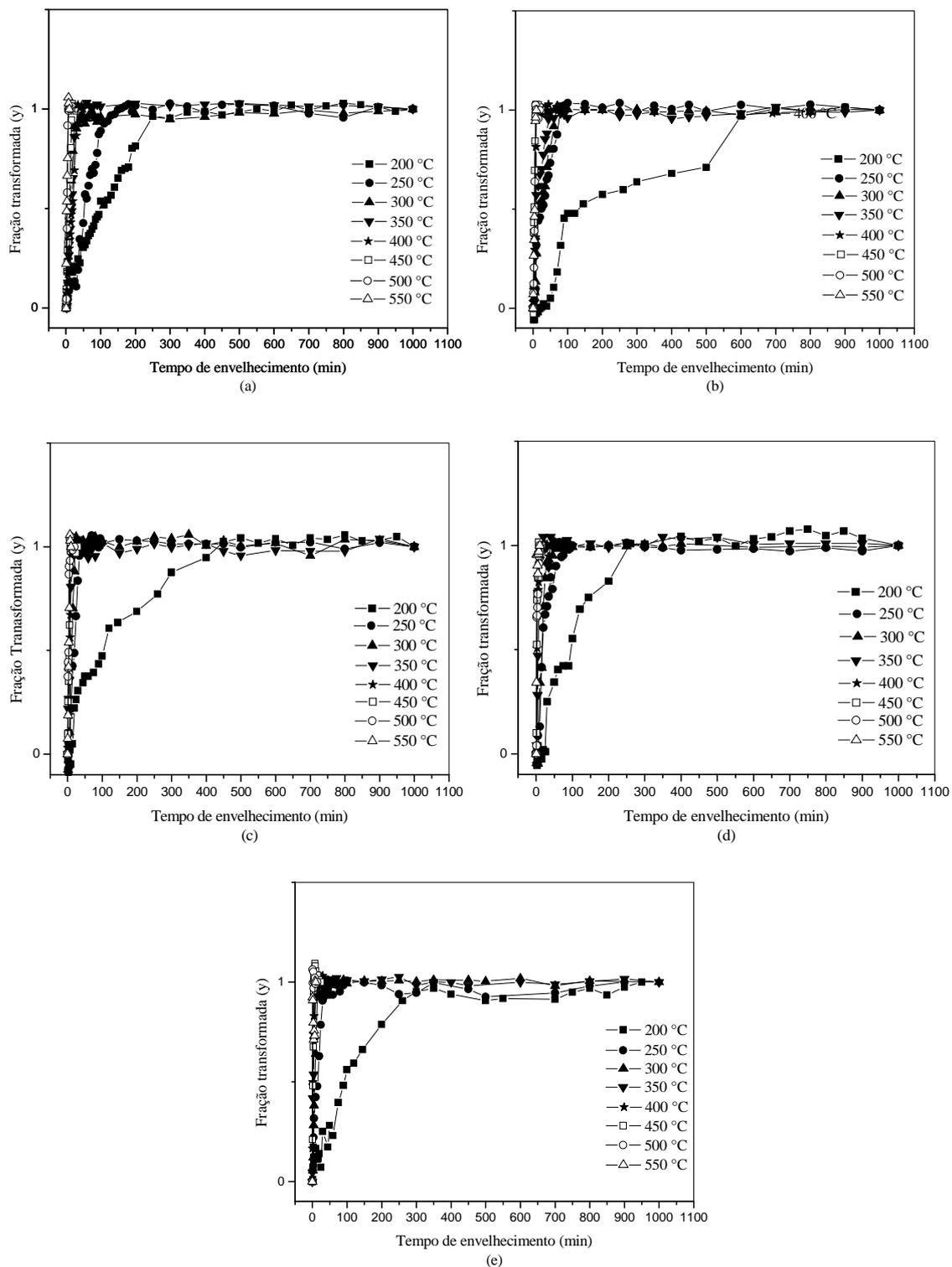


Figura 41 - Gráficos da fração transformada (y) em função da temperatura de envelhecimento obtidos a partir da eq.(19) e das curvas de envelhecimento das figuras 25 a 29, considerando a região de aumento da microdureza com a temperatura, para as ligas: (a) Cu-11% Al, (b) Cu-11% Al-4% Ag, (c) Cu-11% Al-6% Ag, (d) Cu-11% Al-8% Ag e (e) Cu-11% Al-10% Ag.

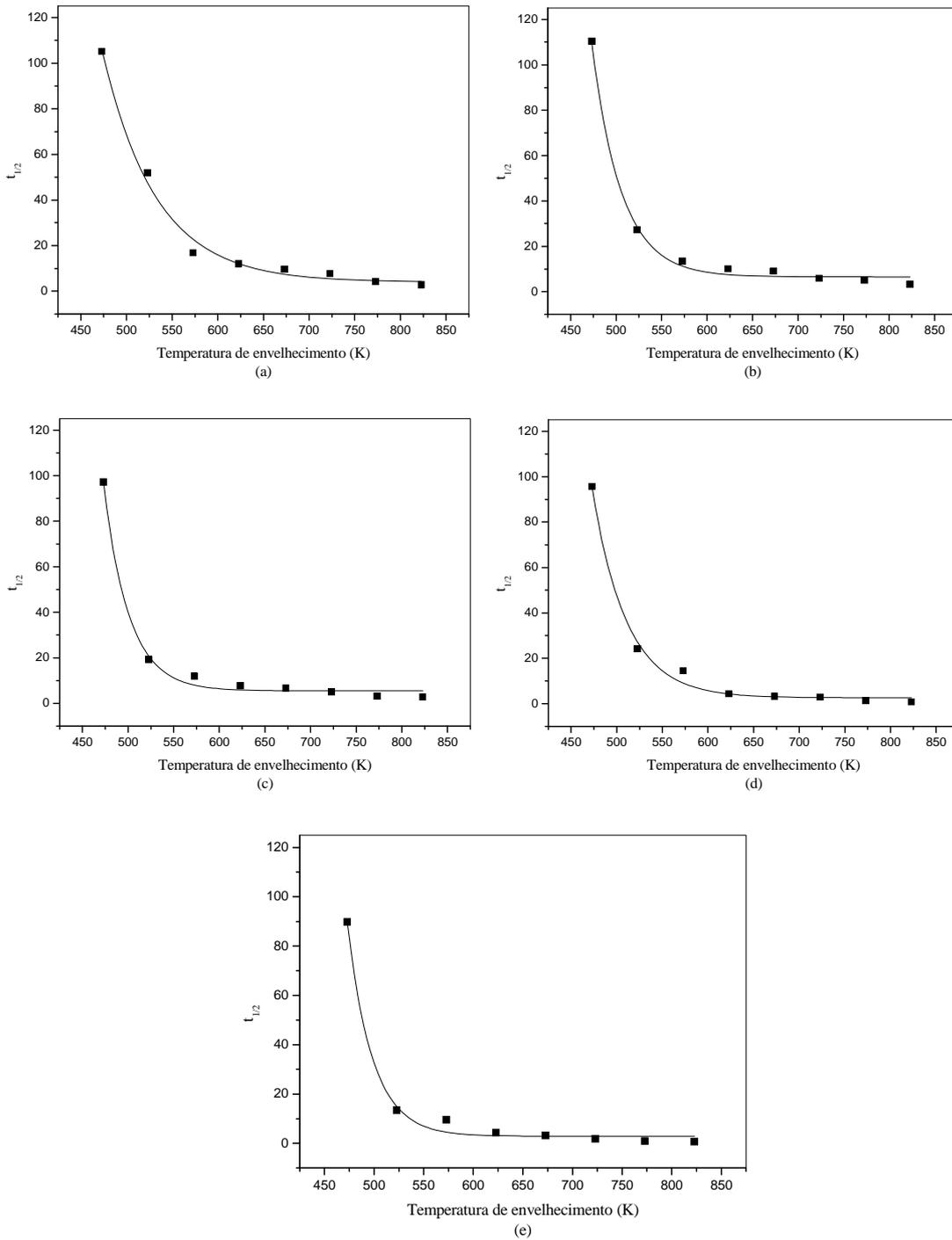


Figura 42 - Curvas de variação do tempo necessário para que metade da transformação (reação de ordenamento da fase martensítica) ocorra ($t_{1/2}$) em função da temperatura de envelhecimento para as ligas: (a) Cu-11%Al, (b) Cu-11%Al-4%Ag, (c) Cu-11%Al-6%Ag, (d) Cu-11%Al-8%Ag e (e) Cu-11%Al-10%Ag.

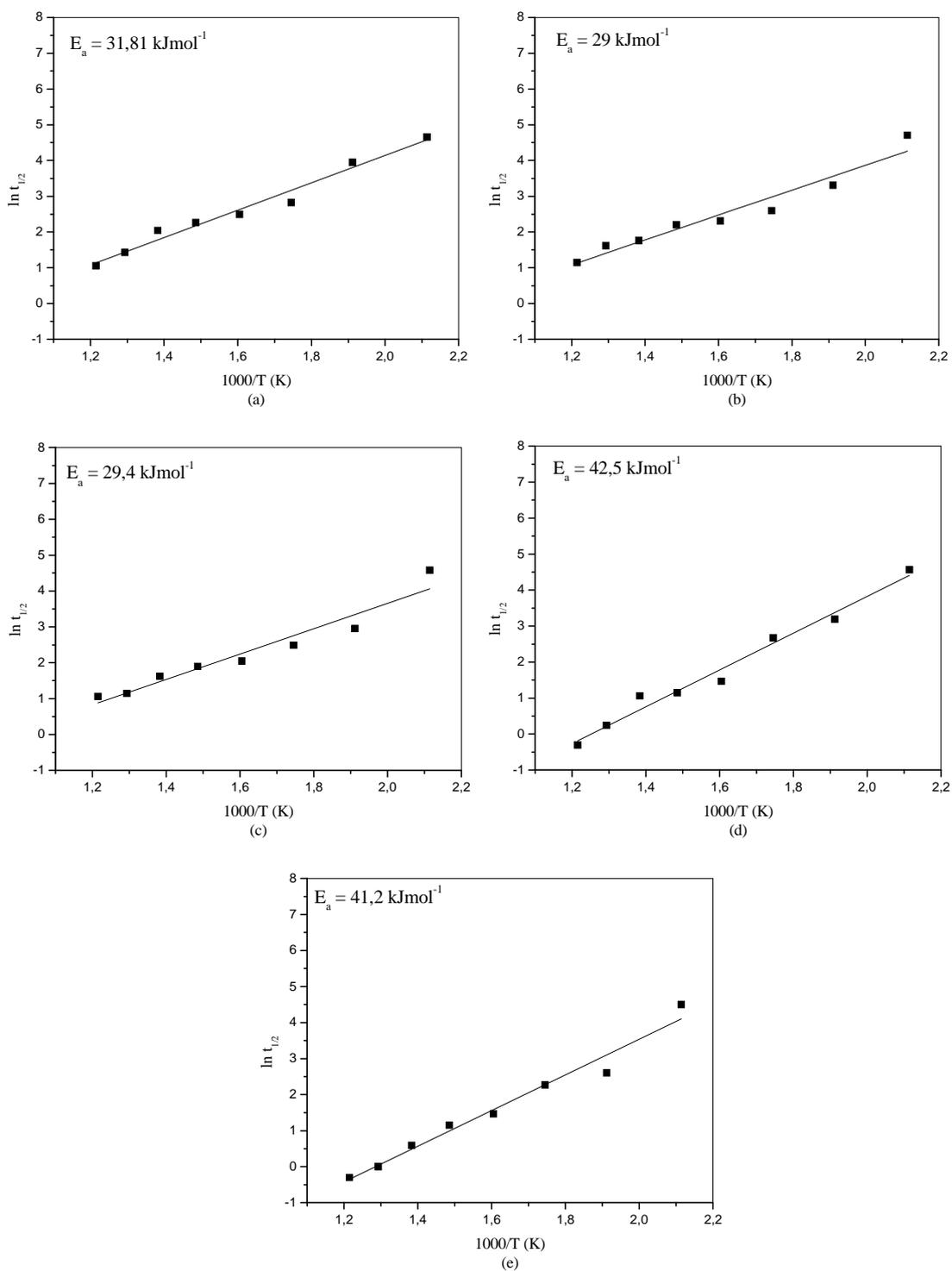


Figura 43 - Gráficos de $\ln t_{1/2}$ em função de $1000/T$, utilizados para obter as energias de ativação (ordenamento da fase martensítica) para as ligas estudadas: (a) Cu-11%Al, (b) Cu-11%Al- 4%Ag, (c) Cu-11%Al-6%Ag, (d) Cu-11%Al-8%Ag e (e) Cu-11%Al-10%Ag.

Para a obtenção das energias de ativação da reação, a fração transformada foi fixada em 50%, ou seja, $y = 1/2$. Os gráficos da figura 42 mostram a variação de $t_{1/2}$, ou tempo para que metade da fração transformada seja obtida, com a temperatura de envelhecimento. Nestes gráficos o tempo necessário para que metade da reação aconteça sempre diminui com o aumento da temperatura para uma dada concentração de prata, indicando assim que o efeito de envelhecimento é desenvolvido por um mecanismo termicamente ativado, e as energias de ativação para a reação em questão podem ser obtidas a partir de uma equação do tipo de Arrhenius, considerando que $t_{1/2}$ é proporcional à velocidade da reação. A figura 43 mostra os gráficos de $\ln t_{1/2}$ em função de $1000/T$ que indicam a ocorrência de um único processo para as ligas com e sem adições de Ag. Os valores da energia de ativação obtidos para as ligas estão mostrados na tabela 6.

Tabela 6 - Valores das energias de ativação (kJmol^{-1}) para as ligas estudadas.

Ligas	Energia de ativação (kJmol^{-1})
Cu-11%Al	31,8
Cu-11%Al-4%Ag	29,0
Cu-11%Al-6%Ag	29,4
Cu-11%Al-8%Ag	42,5
Cu-11%Al-10%Ag	41,2

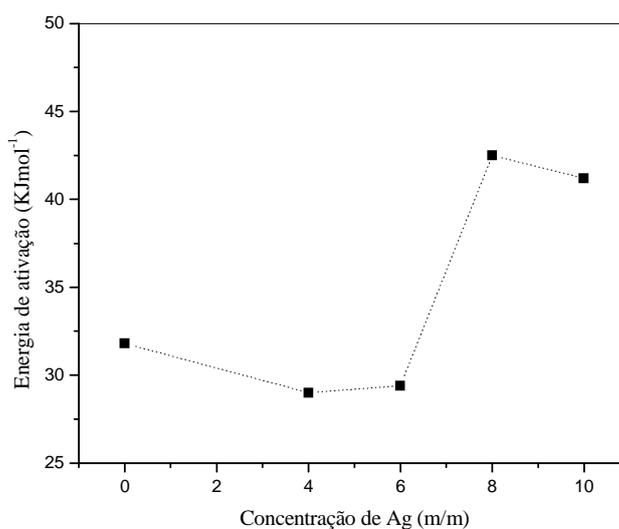


Figura 44 - Gráfico da variação da energia de ativação em função da concentração de Ag para a reação de ordenamento da fase martensítica. A linha pontilhada foi usada para ajudar na visualização.

A figura 44 mostra o gráfico da variação da energia de ativação com a concentração de Ag. Nesse gráfico pode-se observar que a energia de ativação fica praticamente constante até em torno de 6%Ag, aumenta para 8%Ag e permanece aproximadamente constante para a liga com adição de 10%Ag.

Da literatura sabe-se que o valor da energia de ativação para a migração de vacância na fase martensítica da liga Au-Cd fica em torno de $42,47 \text{ kJmol}^{-1}$ ($0,44 \text{ eV}$)⁸³ e a energia de ordenamento da fase martensítica assistida por migração de vacâncias produzidas na têmpera na liga Cu-10%Al foi de $30,60 \text{ kJmol}^{-1}$ ($0,317 \text{ eV}$)⁸⁴. Os valores da energia de ativação obtidos para a liga Cu-11%Al com adições de Ag, a partir da equação (18) e figura 43, mostrados na tabela 6, indicam uma variação entre 29,0 a 42,5 kJmol^{-1} . Desta forma, os resultados obtidos a partir do estudo da cinética isotérmica indicam que, no intervalo de tempo e temperatura considerado, o processo dominante deve ser o ordenamento da fase martensítica assistido por migração de vacâncias formadas na têmpera. Na discussão das curvas isocrônicas de variação da microdureza com a temperatura de têmpera, foi verificado que o limite de solubilidade da prata na fase martensítica da liga Cu-11%Al deve estar no intervalo de 6-8%Ag. Isto pode agora ser confirmado pelo estudo cinético uma vez que, para as ligas Cu-11%Al-8%Ag e Cu-11%Al-10%Ag os valores de energia de ativação são maiores do que as três outras composições estudadas, indicando que a prata que não foi solubilizada na têmpera está sendo distribuída na matriz da fase martensítica, aniquilando assim as vacâncias produzidas na têmpera.

Foi realizado ainda um estudo da cinética isotérmica da reação de precipitação da fase α a partir da fase martensítica na liga Cu-11%Al com adições de Ag. Para isso foram consideradas as curvas sigmoidais de diminuição da microdureza com a temperatura de envelhecimento, correspondentes ao ramo descendente das curvas mostradas nas figuras 25 a 29. Essa queda na microdureza é observada para temperaturas de envelhecimento a partir de $400 \text{ }^\circ\text{C}$. A figura 45 mostra as curvas da fração transformada em função do tempo de envelhecimento, obtidas para as ligas estudadas, onde é possível observar que o valor da fração transformada, para todas as amostras, aumenta com o tempo de envelhecimento até atingir um máximo e depois permanece constante. Este valor máximo deve estar relacionado com o término da reação de precipitação da fase α a partir da fase martensítica.

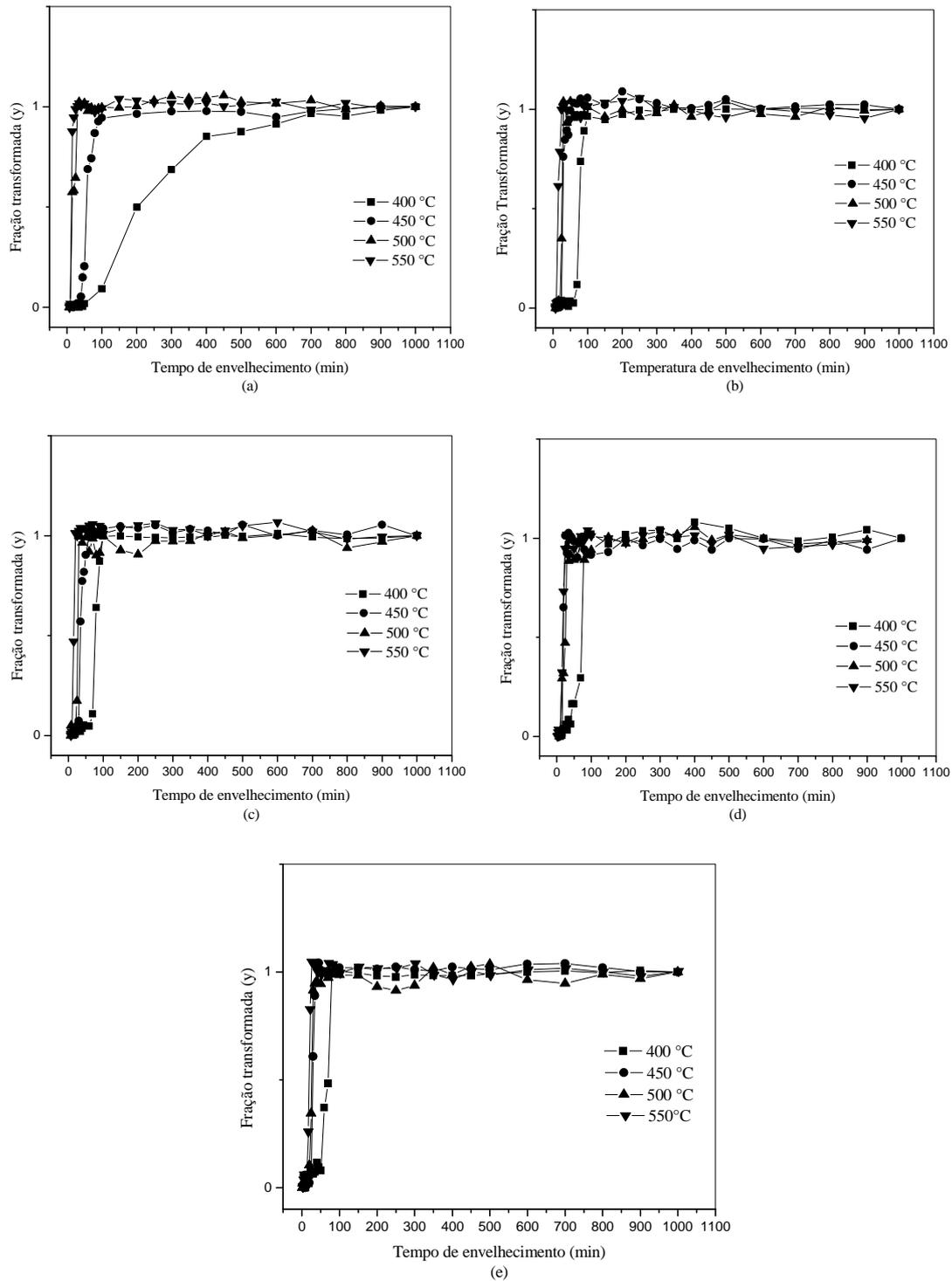


Figura 45 - Gráficos da fração transformada (y) em função da temperatura de envelhecimento para a reação de precipitação da fase α a partir da fase martensítica obtidos a partir do ramo descendente das curvas de envelhecimento das figuras 25 a 29, para as ligas: (a) Cu-11% Al, (b) Cu-11% Al-4% Ag, (c) Cu-11 % Al-6% Ag, (d) Cu-11% Al-8% Ag e (e) Cu-11% Al-10% Ag.

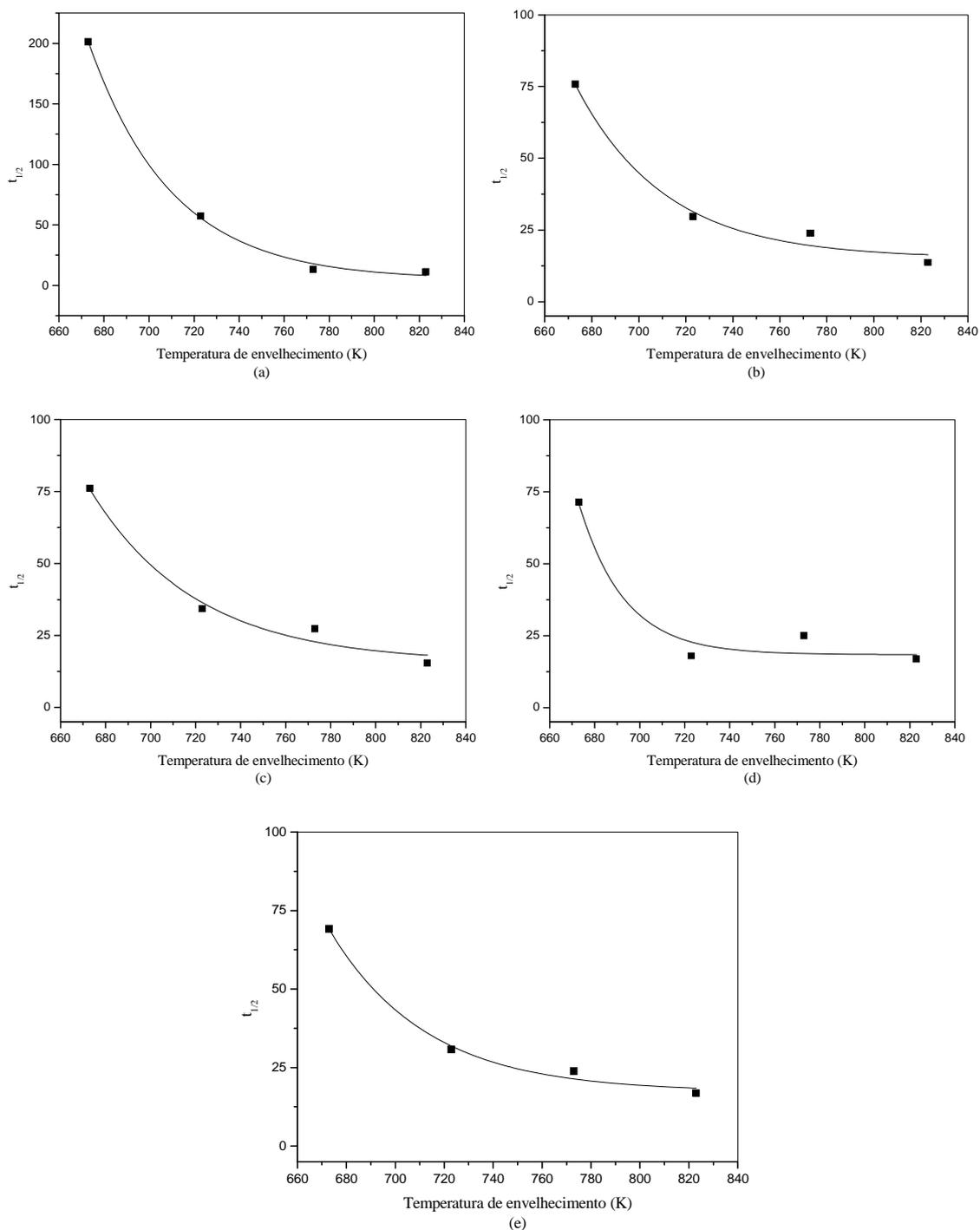


Figura 46 - Curvas de variação do tempo necessário para que metade da transformação (reação de precipitação da fase α a partir da fase martensítica) ocorra ($t_{1/2}$) em função da temperatura de envelhecimento para as ligas: (a) Cu-11%Al, (b) Cu-11%Al-4%Ag, (c) Cu-11%Al-6%Ag, (d) Cu-11%Al-8%Ag e (e) Cu-11%Al-10%Ag.

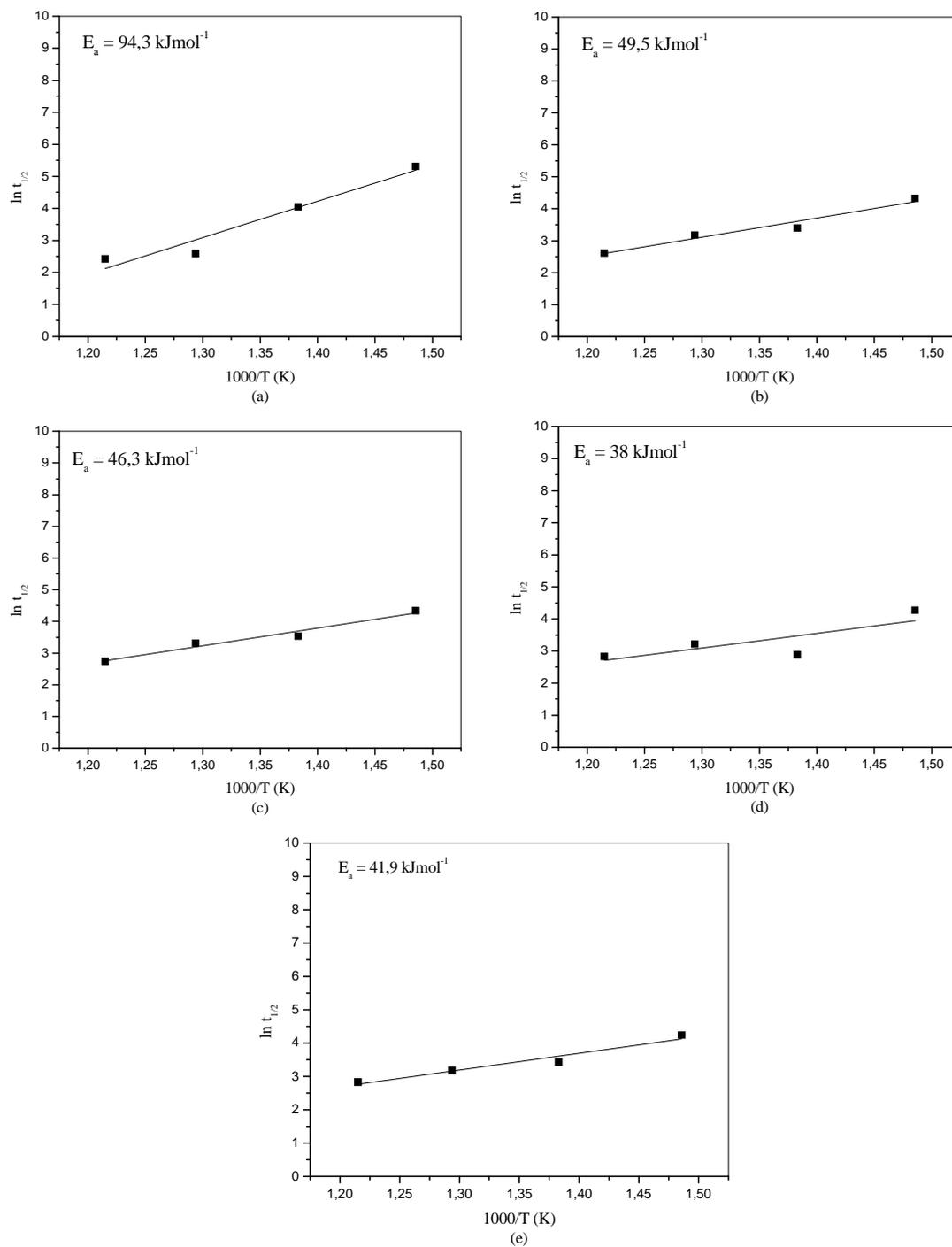


Figura 47 - Gráficos de $\ln t_{1/2}$ em função de $1000/T$, utilizados obter as energias de ativação (reação de precipitação da fase α a partir da fase martensítica a) para as ligas estudadas: (a) Cu-11%Al, (b) Cu-11%Al-4%Ag, (c) Cu-11%Al-6%Ag, (d) Cu-11%Al-8%Ag e (e) Cu-11%Al-10%Ag.

Tabela 7 - Valores das energias de ativação (kJmol^{-1}) para a precipitação da fase α a partir da fase martensítica.

Ligas	Energia de ativação (kJmol^{-1})
Cu-11%Al	94,3
Cu-11%Al-4%Ag	49,5
Cu-11%Al-6%Ag	43,3
Cu-11%Al-8%Ag	38
Cu-11%Al-10%Ag	41,9

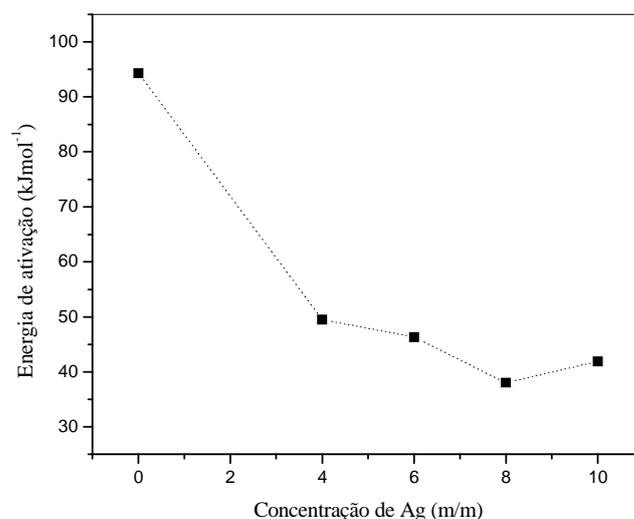


Figura 48 - Gráfico da variação da energia de ativação em função da concentração de Ag para a reação de precipitação da fase α a partir da fase martensítica. A linha pontilhada foi usada para ajudar na visualização.

Para a obtenção das energias de ativação da reação, a fração transformada foi fixada em 50%, ou seja, $y = 1/2$. Os gráficos da figura 46 mostram a variação de $t_{1/2}$, ou tempo para que metade da fração transformada seja obtida, com a temperatura de envelhecimento. Nestes gráficos o tempo necessário para que metade da reação aconteça sempre diminui com o aumento da temperatura para uma dada concentração de prata, indicando também que a reação de precipitação da fase α a partir da fase martensítica segue um mecanismo termicamente ativado, e as energias de ativação para a reação em questão podem ser obtidas a partir de uma equação de Arrhenius, considerando que $t_{1/2}$ é proporcional à velocidade da reação. A figura 47 mostra os gráficos de $\ln t_{1/2}$ em função de $1000/T$ que indicam a ocorrência de um único processo para as ligas com e sem adições de Ag. Os valores da energia de ativação obtidos estão mostrados na tabela 7.

A figura 48 mostra o gráfico de variação da energia de ativação com a concentração de Ag. Nesse gráfico pode-se observar que a energia de ativação diminui com o teor de Ag e permanece praticamente constante para as ligas Cu-11%Al-8%Ag e Cu-11%Al-10%Ag.

Estes resultados indicam que a presença da prata deve estar atuando como um catalisador para a reação de precipitação da fase α a partir da fase martensítica, fazendo com que os valores de energia de ativação diminuam com o aumento da concentração de Ag. Isto está de acordo com a discussão proposta para as micrografias obtidas por microscopia óptica mostradas na figura 9, de dissolução da fase alfa na fase perlítica com o aumento do teor de Ag e que a fase martensítica formada deve estar saturada da fase α , que precipita tanto no tratamento de têmpera quanto no envelhecimento.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos, relativos às transições estáveis na liga Cu-11%Al indicaram que a presença da prata perturba a reação de decomposição $\beta \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$, diminuindo a fração relativa de fase β disponível para produzir a fase $(\alpha + \gamma_1)$ durante o resfriamento lento. Além disso, a reação eutetóide reversa $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$ é deslocada para temperaturas mais baixas, indicando que as adições de Ag favorecem essa reação. Com o aumento na concentração de Ag ocorre a dissolução da fase α na fase perlítica $(\alpha + \gamma_1)$, aumentando assim a fração relativa desta fase disponível para a reação eutetóide reversa.

Nas transições metaestáveis, foi possível observar pelas curvas DSC a ocorrência de duas reações num mesmo intervalo de temperatura, a precipitação da fase α a partir da fase martensítica e a reação de ordenamento da fase martensítica. A presença da prata perturba a reação de decomposição da fase β_1 , aumentando assim a fração relativa dessa fase disponível para a reação $\beta_1 \rightarrow \beta$ e, conseqüentemente diminuindo a fração relativa da fase complexa $(\alpha + \gamma_1)$ disponível para a formação da fase β . As adições de Ag modificam também a microestrutura da fase martensítica, fazendo com que se forme uma microestrutura característica de uma fase mais ordenada. Foi possível, através da difração de raios X in situ, observar a presença de raios de difração mais largas, junto com raios normais, ambas correspondentes à fase β

de alta temperatura. Esses resultados devem corresponder à fase β resultante de duas rotas diferentes de reação e a formação de nanocristais dessa fase, que seriam responsáveis pelo alargamento das raias de difração.

As medidas de variação da microdureza das ligas com a concentração de Ag, obtidas para as ligas submetidas a recozimento prolongado, indicaram um aumento no valor da microdureza com o aumento na concentração de Ag para medidas obtidas na fase α e uma diminuição desses valores para medidas obtidas na fase perlítica. Esses resultados devem estar associados com a dissolução da fase α na fase perlítica e com a dissolução da prata na fase α . Os resultados obtidos por DSC e por medidas de microdureza, partindo das amostras inicialmente submetidas a têmpera a partir de 900 °C, permitiram que se separasse duas reações que devem ocorrer no mesmo intervalo de temperaturas, a precipitação da fase α a partir da fase martensítica (que só pode ser detectada por DSC) e o ordenamento da fase martensítica (detectado somente por medidas de variação da microdureza com a temperatura e o tempo). Os resultados obtidos por medidas de microdureza permitiram também que se estimasse que a solubilidade máxima de Ag na fase martensítica da liga Cu-11%Al está em torno de 6 a 8%.

No estudo da cinética de envelhecimento da fase martensítica não foi verificada a ocorrência da reação de decomposição da fase martensítica, conseqüentemente, não foi observada a reação martensítica reversa $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ e parte da reação de decomposição da fase $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$. Os processos que estão ocorrendo no envelhecimento correspondem ao ordenamento da fase martensítica e à reação de precipitação da fase α a partir da fase martensítica. Os valores obtidos para a energia de ativação para o processo cinético, associado ao aumento dos valores da microdureza no envelhecimento, indicaram que a reação dominante no intervalo considerado deve ser o ordenamento da fase martensítica assistido por migração de vacâncias e o aumento nos valores de energia de ativação com a concentração da prata deve estar associado à aniquilação das vacâncias pelos átomos de Ag não solubilizados na têmpera. Os valores obtidos para a energia de ativação para o processo cinético associado à diminuição dos valores da microdureza no envelhecimento, para temperaturas acima de 400 °C, indicaram que a reação dominante no intervalo considerado deve ser a reação de precipitação da fase α a partir da fase martensítica e a diminuição nos valores da energia

de ativação com o aumento na concentração de Ag indica que a prata atua como catalisador dessa reação, diminuindo a energia de ativação para o processo.

REFERÊNCIAS

- 1 JOALHEIROS.NET. **O cobre comercialmente puro e cobre ligado (Série C_{1XX})**. Disponível em: <<http://www.escoladejoalheria.com.br/20071221192/metais/cobre-comercialmente-puro-e-cobre-ligado-se-c-1xx.html>>. Acesso em: 22 out. 2009.
- 2 WILLIAN, D.; CALLISTER, J. Jr. **Ciência e engenharia de materiais**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. p. 256.
- 3 MASSALSKI, T. B. (Ed.). **Binary alloys phase diagrams**. 2nd ed. Ohio: American Society for Metals, 1992. v. 1, p. 141-143.
- 4 SHWIND, M.; AGREN, J. A random walk approach to Ostwald ripening. **Acta Materialia**, v. 49, p. 3821-3828, 2001.
- 5 KWARCIAK, J. Phase transformation in Cu-Al and Cu-Zn-Al alloys. **Journal of Thermal Analysis**, v. 31, p. 559-566, 1986.
- 6 DOHERTY, R. D. Diffusive phase transformation in the solid state. In: CAHN, R. W.; HAASEN, P. **Physical metallurgy**. Amsterdam: North Holland, 1996. v. 2, cap. 15, p. 1363-1505.
- 7 RIOS, P. R.; GUIMARAES, J. R. C. Microstructural path analysis of athermal martensite. **Scripta Materialia**, v. 57, n. 12, p. 1105-1108, 2007.
- 8 WANG, X. L.; WANG, Y. B.; WANG, Y. M.; WANG, B. Q.; GUO, J. D. Oriented nanotwins induced by electric current pulses in Cu-Zn alloys. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 16, p. 163112/1-163112/3, 2007.
- 9 NIKOLAEV, V. I.; PUL'NEV, S. A.; MALYGIN, G. A.; SHPEIZMAN, V. V.; NIKANOROV, S. P. Pseudoelastic deformation and generation of reactive stresses in a Cu-Al-Ni shape memory alloys in the temperature range 4.2-293 K. **Physics of the Solid State**, v. 49, n. 10, p. 1878-1883, 2007.
- 10 IBARRA, A.; JUAN, J. S.; BOCANEGRA, E. H.; NÒ, M. L. Evolution of microstructure and thermomechanical properties Turing superelastic compression cycling in Cu-Al-Ni single crystals. **Acta Materialia**, v. 55, n. 14, p. 4789-4798, 2007.

- 11 CONG, C. L.; HAN, F. S. Anomalous internal friction associated with the thermoelastic martensitic transformation in a Cu-Al-Ni-Mn-Ti alloys. **Scripta Materialia**, v. 57, n. 3, p. 181-184, 2007.
- 12 ARAUJO, C. J. de; GONZALEZ, C. H. On two-step strain-temperature behavior in Cu-Zn-Al shape memory alloys wire actuators. **Smart Materials & Structures**, v. 16, n. 3, p. 884-890, 2007.
- 13 AUGUET, C.; ISALGUE, A.; LOVEY, F. C.; MARTORELL, F.; TORRA, V. Metastable effects on martensitic transformation in SMA part 4. Thermomechanical properties of CuAlBe and NiTi observations for dampers in family house. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 88, n. 2, p. 537-548, 2007.
- 14 DUNNE, D.; STANFORD, N.; MORIN, M.; GONZALEZ, C.; GUENIN, G. Effect of quenching temperature on reversible martensitic transformation in a Cu-Al-Be alloys. **Philosophical Magazine Letters**, v. 87, n. 7, p. 483-492, 2007.
- 15 SURESH, N.; RAMAMURTY, U. Effect of aging on mechanical behavior of single crystal Cu-Al-Ni shape memory alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 454, p. 492-499, 2007.
- 16 ZHANG, H. S.; KOMVOPOULOS, K. Thermomechanical effects on phase transformations in single-crystal Cu-Al-Ni shape memory alloys. **Journal of Materials Research**, v. 22, n. 4, p. 994-1003, 2007.
- 17 SADE, M.; DAMIANI, C.; GASTIEN, R.; LOVEY, S. C.; MALARRÌA, J.; YAWNY, A. Fatigue and martensite transitions in Cu-Zn-Al and Cu-Al-Ni single crystal: mechanical behaviour, defects and diffusive phenomena. **Smart Materials & Structures**, v. 16, n. 1, p. S126-S136, 2007.
- 18 EGOROV, S. A. Heat of the martensitic transformation in CuAlMn alloys subjected to thermal cycling under constrained deformation conditions. **Technical Physics**, v. 52, n. 11, p. 1462-1465, 2007.
- 19 SURESH, N.; RAMAMURTY, U. Aging response and its effect on the functional properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 449, p. 113-118, 2008.
- 20 SUTOU, Y.; OMORI, T.; KAINUMA, R.; ISHIDA, K. Ductile Cu-Al-Mn based shape memory alloys: general properties and applications. **Materials Science and Technology**, v. 24, n. 8, p. 896-901, 2008.

21 MALLIK, U.; SAMPATH, V. Influence of aluminum and manganese concentration on the shape memory characteristics of Cu–Al–Mn shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 459, p. 142-147, 2008.

22 MUSSOT-HOINARD, G.; PATOOR, E.; EBERHARDT, A. Influence of wire-drawing on the properties of a Cu–Al–Be polycrystalline shape memory alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 481-482, p. 538-541, 2008.

23 RODRIGUEZ-ASEGUINOLAZA, J.; RUIZ-LARREA, I.; NÓ, M. L.; LÓPEZ-ECHARRI, A.; SAN JUAN, J. M. Temperature memory effect in Cu–Al–Ni shape memory alloys studied by adiabatic calorimetry. **Acta Materialia**, v. 56, p. 3711-3722, 2008.

24 MONTECINOS, S.; CUNIBERT, A. Thermomechanical behavior of a CuAlBe shape memory alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 457, p. 332-336, 2008.

25 BUBLEI, I. P.; KOVAL, Y. N.; TITOV, P. V. Martensitic transformation in alloys of the Cu-Al-Co system. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 50, n.11/12, p. 606-608, 2008.

26 LÓPEZ, G. A.; BARRADO, M.; BOCANEGRA, E. H.; SAN JUAN, J. M.; NÓ, M. L. Influence of the matrix and of the thermal treatment on the martensítica transformation in metal matrix composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 481-482, p. 546-550, 2008.

27 SAPOZHNIKOV, K.; GOLYANDIN, S.; KUSTOV, S.; CESARI, E. Defect-assisted diffusion and kinetic stabilization in Cu–Al–Be β_1' martensite. **Materials Science and Engineering A**, v. 481-482, p. 532-537, 2008.

28 EGOROV, V. M.; NIKOLAEV, V. I.; MALYGIN, G. A.; PUL'NEV, S. A. Martensitic structure of a Cu–Al–Ni Alloy after a single cyclic change in the temperature and the action of reactive stresses. **Technical Physics**, v. 54, n. 6, p. 849-853, 2009.

29 CHENTOUF, S. M.; BOUABDALLAH, M.; GACHON, J-C.; PATOOR, E.; SARI, A. Microstructural and thermodynamic study of hypoeutectoidal Cu–Al–Ni shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 470, p. 507-514, 2009.

- 30 CUNIBERT, A.; ROMERO, R.; STIPCICH, M. Stabilization kinetics and defects retained by quenching in 18R Cu–Zn–Al martensite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 472, p. 162-165, 2009.
- 31 RODRIGUEZ-ASEGUINOLAZA, J.; RUIZ-LARREA, I.; NÒ, M. L.; LÓPEZ-ECHARRI, A.; SAN JUAN, J. The influence of partial cycling on the martensitic transformation kinetics in shape memory alloys. **Intermetallics**, v. 17, p. 749-752, 2009.
- 32 KANG, G.; YAN, W. Effects of phase transition on the hardness of shape memory alloys. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 26, p. 261906/1-261906/3, 2009.
- 33 MIELCZAREK, A.; KOPP, N.; RIEHEMANN, R. Ageing effects after heat treatment in Cu–Al–Mn shape memory alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 521-522, p. 182-185, 2009.
- 34 KWARCIAK, J.; BOJARSKI, Z.; MORAWIEC, H. Phase transformation in martensite of Cu-12,4% Al. **Journal of Materials Science**, v. 21, p. 788-792, 1986.
- 35 SWANN, P. R.; WARLIMONT, H. The electron metallography and crystallography of copper-aluminum martensites. **Acta Metallurgica**, v. 11, p. 511-527, 1963.
- 36 ADORNO, A. T.; GUERREIRO, M. R.; BENEDETTI, A. V. Thermal behavior of Cu-Al alloys near the α -Cu-Al solubility limit. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 65, p. 221-229, 2001.
- 37 KUSTOV, S.; PONS, J.; CESARI, E.; MORIN, M. Two-stage reverse transformation in β_1' martensite. **Scripta Materialia**, v. 46, p. 817-822, 2002.
- 38 FERNANDEZ, J.; BENEDETTI, A. V.; GUILMANY, J. M.; ZHANG, X. M. Thermal stability of the martensitic transformation of Cu-Al-Ni-Mn-Ti. **Materials Science and Engineering A**, v. 438, p. 723-725, 2006.
- 39 PEREZ-LANDAZABAL, J. I.; RECARTE, V.; SANCHEZ-ALARCOS, V.; NÓ, M. L.; SAN JUAN, J. Study of the stability and decomposition process of the beta phase in Cu-Al-Ni shape memory alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 438, p. 734-737, 2006.

- 40 MASSALSK, T. B.; PEREPEZK, J. H. Constitution and phase relationships in copper-silver-aluminum ternary-system. **Zeitschrift fur Metalkunde**, v. 64, n. 3, p. 176-181, 1973.
- 41 ADORNO, A. T. **Contribuições ao estudo da influencia das adições de Ag nas propriedades físico-químicas do sistema Cu-Al**. 1997. 311 f. Tese (Livre-Docência) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1997.
- 42 GUILMANY, J. M.; FERNÁNDEZ, J.; FRANCH, R.; BENEDETTI, A. V.; ADORNO, A. T. A new Cu-based SMA with extremely high martensítica transformation. **Journal Physique IV (Colloque C2)**, v. 5, p. 361-365, 1995.
- 43 JOHNSON, W. A.; MEHL, R. F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, v. 135, p. 415-442, 1939.
- 44 AUSTIN, J. B.; RICKETT, L. Kinetics of the decomposition of austenite at constant temperature. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, v. 135, p. 396-415, 1939.
- 45 BECK, P. A.; HOLZWORTH, M. L.; HU, H. Instantaneous rates of Grain Growth. **Physical Review**, v. 78, n. 5, p. 526-527, 1948.
- 46 HU, H.; RATH, B. B. On the time exponent in isothermal grain growth. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 1, n. 11, p. 3181-3184, 1970.
- 47 COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. **Nature**, v. 201, p. 68-69, 1964.
- 48 SATAVA, V.; SKVARA, F. Mechanism and kinetics of the decomposition of solids by a thermogravimetric method. **Journal of American Ceramic Society**, v. 52, n. 11, p. 591-595, 1969.
- 49 HILLERT, M. The kinetics of the first stage tempering. **Acta Metallurgica**, v. 7, n. 10, p. 653-658, 1959.
- 50 LEMENT, B. S.; COHEN, M. A dislocation-attraction model for the first stage of tempering. **Acta Metallurgica**, v. 4, n. 5, p. 469-476, 1956.

51 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.

52 MITTEMEIJER, E. J.; VAN GENT, A.; VAN DER SCHAAF, P. J. Analysis of transformations kinetics by nonisothermal dilatometry. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 17, n. 8, p. 1441-1445, 1986.

53 KITTL, J. E.; SEREBRINSKY, H.; GOMEZ, M. P. Kinetics of the $\zeta \rightarrow \beta'$ transformation in the AgCd system. **Acta Metallurgica**, v. 15, n. 11, p. 1703-1714, 1967.

54 TWEEDALE, J. G. **The mechanical properties of metals**. London: George Allen, 1964.

55 KEHL, G. L. **The principles of metallographic laboratory practice**. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1949.

56 BUNSHAH, R. F. **Techniques of metals research – measurement of mechanical properties**. New York: John Wiley, 1971.

57 BURKE, J. **Kinetics of phase transformations in metals**. Oxford: Pergamon Press, 1965.

58 CHRISTIAN, J. W. **The theory of transformations in metals and alloys – part I**. Oxford: Pergamon Press, 1975.

59 VANDER VOORT, G. F. Metallography and microstructures. In: ALIYA, D.; LAMPMAN, S. **Physical metallurgical concepts in interpretation of microstructures**. Ohio: ASMI, 2004. v. 9, p. 778.

60 NEHMI, V. A. **Química inorgânica não metais**. 4. ed. São Paulo: Nobel, 1962, v. 1. p. 146.

61 LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blüncher, 1999. p. 253.

62 FERNANDES NETO, M.; PIRES, J. C. S.; GARCIA, A.; PINTO, F. N. Investigação de inclusões não metálicas em fios elétricos de alumínio. **Revista Escola de Minas**, v. 55, n. 2, p. 97-101, 2002.

63 HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. p. 484.

64 VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência dos materiais**. São Paulo: Edgard Blüncher, 1970. p. 83.

65 MURRAY, J. L. The aluminium-copper system. **International Metals Review**, v. 30, p. 211-233, 1985.

66 SUTOU, Y.; OMRI, T.; FURUKAMA, A.; TAKAHASHI, Y.; KAINUMA, R.; YAMAUCHI, K.; YAMASHITA, S.; ISHIDA, K. Development of medical guide wire of Cu-Al-Mn-base superelastic alloy with with functionally graded characteristics. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 69B, p. 64-69, 2004.

67 ASANOVIC, V.; DELIJIC, K.; JAUKOVIC, N. A study of transformations of β -phase in Cu-Zn-Al shape memory alloys. **Scripta Materialia**, v. 58, p. 599-601, 2008.

68 ZOU, W.; GUI, J.; WANG, R.; TANG, C.; XIANG, M.; ZHANG, D.; SUN, W.; YANG, D. Bainitic precipitation and its effect on the martensítica transformation in the Cu-Al-Ni-Mg-Ti shape-memory alloy. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 5279-5286, 1997.

69 SILVA, R. A. G.; CUNIBERTI, A.; STIPCICH, M.; ADORNO, A. T. Effect of Ag additions on the martensítica phase of the Cu-10wt.%Al alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 349, p. 5-10, 2007.

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

71 SILVA, R. A. G.; ADORNO, A. T.; ROQUE, J. O. Influence of Ag additions on the thermal behavior of the Cu-11mass.%Al alloy. **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 1, p. 117-121, 2009.

72 PAPAIZIAM, J. M. A calorimetry study of precipitation in aluminum alloy 2219. **Metallurgical Transaction A**, v. 12, n. 2 p. 269-280, 1981.

- 73 ZHU, Y. T.; DEVLETIAN, J. H. Thermal stress and strain effects on phase transition temperatures in differential thermal analysis testing. **Metallurgical Transaction A**, v. 23, n. 2, p. 451-455, 1992.
- 74 FURLANI, A. M.; STIPCICH, M.; ROMERO, R. Phase decomposition in a β Cu-Zn-Al-Ti-B shape memory alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 392, p. 386-393, 2005.
- 75 WEI, Z. G.; PENG, H. Y.; YANG, D. Z.; CHUNG, C. Y.; LAI, J. K. L. Reverse transformations in CuAlNiMnTi alloys at elevated temperatures. **Acta Materialia**, v. 44, n. 3, p. 1189-1199, 1996.
- 76 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G.; UTUNI, V. H. S. Pearlitic reaction in Cu-10wt%Al alloy with Ag additions. **Powder diffraction Supplements**, v. 23, n. 2, p. S75-S80, 2008.
- 77 CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2nd ed. London: Addison-Wesley, 1977. p. 99.
- 78 GUSEV, A. I.; REMPEL, S. V. X-ray diffraction Study of the Nanostructure Resulting from Decomposition of $(\text{ZrO})_{1-x}(\text{NbC})_x$ solid solutions. **Inorganic Materials**, v. 39, n. 1, p. 43-46, 2003.
- 79 ARRUDA, G. J.; ADORNO, A. T.; BENEDETTI, A. V.; FERNANDEZ, J.; GUILERMANY, J. M. Influence of silver additions on the structure and phase transformation of the Cu-13wt.%Al alloy. **Journal Materials Science**, v. 32, p. 6299-6303, 1997.
- 80 PELEGRINA, J. L.; AHLERS, M. Stabilization and ferroelasticity in Cu-Zn based martensites. **Scripta Materialia**, v. 50, p. 213-218, 2004.
- 81 OTSUKA, K.; REN, X. Mechanism of martensite aging effect. **Scripta Materialia**, v. 50, p. 207-212, 2004.
- 82 VERHOEVEN, J. D. **Fundamentos de metalurgia física**. México, DF: Limusa, 1987. p. 481.
- 83 MURAKAMI, Y.; NAKAJIMA, Y.; OTSUKA, K.; OHBA, T.; MATSUO, R.; OHSHIMA, K. Characteristics and mechanism of martensite ageing effect in Au-Cd alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 237, p. 87-101, 1997.

84 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G. Martensitic aging kinetics in the Cu-10 wt.%Al and Cu-10 wt.%Al-10 wt.%Ag alloys. **Journal Materials Science**, v. 43, p. 1087-1093, 2008.