

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS
ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**TRANSFORMAÇÃO DE FASE EM LIGAS
DE COBRE COM MEMÓRIA DE FORMA**

JORGE LUÍS LAURIANO GAMA

RECIFE – PERNAMBUCO – BRASIL

NOVEMBRO – 2003

**TRANSFORMAÇÃO DE FASE EM LIGAS
DE COBRE COM MEMÓRIA DE FORMA**

JORGE LUÍS LAURIANO GAMA

**TRANSFORMAÇÃO DE FASE EM LIGAS
DE COBRE COM MEMÓRIA DE FORMA**

**Tese submetida ao Programa de Pós-
graduação em Tecnologias Energéticas e
Nucleares – PROTEN – Departamento de
Energia Nuclear da Universidade Federal de
Pernambuco para obtenção do título de
Doutor em Ciências: Área de Concentração:
Aplicação de Radioisótopos**

**ORIENTADORES: Prof. Dr. CARLOS COSTA DANTAS
Prof. Dr. RICARDO ARTUR SANGUINETTI FERREIRA**

RECIFE – PERNAMBUCO – BRASIL

NOVEMBRO - 2003

TRANSFORMAÇÃO DE FASE EM LIGAS DE COBRE COM MEMÓRIA DE FORMA

Jorge Luís Lauriano Gama

APROVADA EM: 27.11.2003

ORIENTADORES: Prof. Dr. Carlos Costa Dantas

Prof. Dr. Ricardo Artur Sanguinetti Ferreira

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Carlos Costa Dantas – DEN/UFPE

Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava – DEMEC/UFPE

Prof. Dr. Cezar Henrique Gonzalez – DEMEC/UFPE

Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho – DEMEC/UFPE

Prof. Dr. Francisco Ambrozio Filho – IPEN/CNEN

Visto e permitida a impressão

Coordenador do PROTEN / DEN / UFPE

A Fátima, por compreender que as eventuais dificuldades seriam recompensadas por melhores momentos no futuro.

A Gabriela e a Luana, motivo maior de nosso empenho e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Ao nosso Deus, por mais esta oportunidade e aos meus pais que souberam me conduzir para o bem.

Aos professores Carlos Dantas do DEN e Ney Quadros do DEMEC, que ao estabelecerem acordos inéditos entre departamentos tornaram viável este trabalho, pela orientação e por compartilhar de idéias.

Aos departamentos de engenharias mecânica e cartográfica, geologia, física e química da UPFE; ao departamento de química da UFPb; ao ITEP; e ao IPEN pela disponibilização dos seus laboratórios, sem o que não seria minimamente possível esta pesquisa.

Aos professores Yadava, Cezar Gonzalez, Claudeir Oliveira e Pedro Guzzo do DEMEC e Brayner do DEN pelo incentivo.

Aos colegas Adérito e Emmanuel Lima do DEMEC, Peter, Ana Melo e Eliane do DEN, pelo companheirismo e compartilhar das angústias nos momentos mais difíceis.

Aos alunos de iniciação científica Eduardo Marinho e Rodrigo Mendonça pelo auxílio durante os experimentos.

Ao Professor Ricardo Artur Sanguinetti Ferreira do DEMEC pelo incentivo, apóio, e a paciente e dedicada orientação durante todo o transcorrer da pesquisa.

E a todos que embora não mencionados, tenham de algum modo contribuído, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	PÁGINA
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xvii
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xix
RESUMO	xxi
ABSTRACT	xxiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1. Transformações de fases	4
2.1.1. Definições e características	5
2.1.1.1. Transformação de fase martensítica	5
2.1.1.2. Precipitação	11
2.1.1.3. Recuperação e recristalização	15
2.1.1.4. Efeitos superpostos de recristalização e precipitação	18
2.2. Cinética das transformações	21
3. METODOLOGIA	25
3.1 Obtenção das ligas	25
3.1.1. Fabricação	25
3.1.2. Tratamentos térmicos	26
3.2. Análise química	26
3.3. Laminação e caracterização dos domínios das transformações de fases	28
3.4. Tratamentos térmicos de envelhecimento	31

3.5. Preparação das amostras metalográficas	31
3.6. Caracterização microestrutural	31
3.6.1. Medição de tamanho de grão	31
3.6.2. Análise microestrutural	32
3.6.3. Identificação das fases	33
3.7. Ensaio de dureza	35
3.8. Cinética empírica	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1. Processo de obtenção das ligas	38
4.2. Composições químicas	38
4.3. Condição inicial da microestrutura	39
4.4. Caracterização da liga Cu-Al-Ni	40
4.4.1. Análise térmica	40
4.4.2. Difração de raios-X	44
4.4.3. Dureza	52
4.4.4. Microscopia ótica	54
4.4.5. Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão	57
4.5. Caracterização da liga Cu-Al-Ni-Mn	60
4.5.1. Análise térmica	60
4.5.2. Difração de raios-X	61
4.5.3. Dureza	68
4.5.4. Microscopia ótica	70
4.5.5. Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão	72

4.6. Caracterização da liga Cu-Al-Ni-Ti-B	75
4.6.1. Análise térmica	75
4.6.2. Difração de raios-X	76
4.6.3. Dureza	82
4.6.4. Microscopia ótica	83
4.6.5. Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão	86
4.7. Cinética empírica	89
5. CONCLUSÕES	113
SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

LISTA DE FIGURAS

	PÁGINA
Figura 1 - Ilustração da transformação martensítica.	5
Figura 2 – Representação esquemática da variação da energia com a temperatura.	6
Figura 3 - Curva característica da transformação martensítica termoelástica em DSC.	7
Figura 4 – Característica da relação transformação de fase versus temperatura para uma amostra em ciclo de aquecimento e resfriamento.	8
Figura 5 – Super-redes da fase matriz.	9
Figura 6 - Estrutura da martensita do tipo 18R vista segundo o plano (001).	10
Figura 7 – Precipitação.	13
Figura 8 – Curva de recozimento do níquel encruado. Na parte superior é mostrado o efeito da temperatura sobre a resistividade elétrica e dureza do material. b = pico de recuperação; c = pico de recristalização.	16
Figura 9 - Seqüência do processo de recristalização. (A) Material encruado; (B) nucleação e (C) crescimento de novos grãos recristalizados; (D) Material recristalizado.	17
Figura 10 – Exemplo de aplicação dos princípios de recristalização em uso industrial.	17

- Figura 11 – Diagramas esquemáticos do tratamento térmico para solubilização da liga no estado supersaturado e encruado. (A) Variação da temperatura de transformação para uma determinada concentração de partículas. (B) Variação da temperatura em função do tempo para recozimento. 20
- Figura 12 – Curva sigmoidal crescente típica de transformação de fase envolvendo nucleação e crescimento. 22
- Figura 13 – Fluxograma da seqüência dos tratamentos termomecânicos e da caracterização das ligas. AQ = Análise química; MO = Microscopia ótica; RE = Redução de espessura; *DSC realizado com aquecimento até 500⁰C; ** DTA com aquecimento até 920⁰C; ME = Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) e difração. 27
- Figura 14 - Exemplo de uma curva resultado de calorimetria (DSC). 30
- Figura 15 – Microestruturas das amostras no estado betatizado. 39
- Figura 16 – Gráficos típicos das análises térmicas de amostras das ligas estudadas. (A) Amostras deformadas com diferentes graus de deformação a frio e aquecidas até 500⁰C em DSC. Este gráfico, especificamente, refere-se à amostra deformada 10% a frio para liga Cu-Al-Ni; (B) amostras deformadas de 15% a frio e aquecidas até 920⁰C em DTA. 42
- Figura 17 – Difrátogramas de raios-X das amostras de Cu-Al-Ni para diferentes condições de tratamentos termomecânicos. 46
- Figura 18 – Difrátogramas de raios-X das amostras de Cu-Al-Ni tratadas em diferentes tempos a 380⁰C sob mesmas condições termomecânicas. 47

Figura 19 – Difratoogramas de raios-X das amostras de Cu-Al-Ni tratadas em diferentes tempos a 440 ⁰ C sob mesmas condições termomecânicas.	48
Figura 20 – Difratoogramas de raios-X das amostras de Cu-Al-Ni tratadas em diferentes tempos a 585 ⁰ C sob mesmas condições termomecânicas.	50
Figura 21 – Difratoogramas de raios-X das amostras de Cu-Al-Ni tratadas em diferentes tempos a 600 ⁰ C sob mesmas condições termomecânicas.	50
Figura 22 – Difratoogramas de raios-X das amostras de Cu-Al-Ni tratadas em diferentes tempos a 700 ⁰ C sob mesmas condições termomecânicas.	51
Figura 23 – Variação do comportamento mecânico para amostras da liga Cu-Al-Ni laminadas 15% a frio e envelhecidas sob diversas condições de temperatura e de tempo.	52
Figura 24 – Microscopia ótica das amostras da liga Cu-Al-Ni envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos.	55
Figura 25 – Análise por microscopia ótica das amostras da liga Cu-Al-Ni envelhecidas a 440 ⁰ C por diferentes tempos.	56
Figura 26 – Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras da liga Cu-Al-Ni envelhecidas a 440 ⁰ C por diferentes tempos.	57
Figura 27 – Análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras da liga Cu-Al-Ni envelhecidas a 440 ⁰ C por diferentes tempos.	59
Figura 28 – Difração em MET de amostra da liga Cu-Al-Ni na condição de envelhecida a 440 ⁰ C por 25 min. em região indicada na Figura 27 (C).	60

- Figura 29 – Difractogramas de raios-X das amostras da liga Cu-Al-Ni-Mn para diferentes condições de tratamentos termomecânicos. 63
- Figura 30 – Difractogramas de raios-X das amostras da liga Cu-Al-Ni-Mn tratadas em diferentes tempos a 380⁰C sob mesmas condições termomecânicas. 64
- Figura 31 – Difractogramas de raios-X das amostras da liga Cu-Al-Ni-Mn tratadas em diferentes tempos a 425⁰C sob mesmas condições termomecânicas. 65
- Figura 32 – Difractogramas de raios-X das amostras da liga Cu-Al-Ni-Mn tratadas em diferentes tempos a 585⁰C sob mesmas condições termomecânicas. 66
- Figura 33 – Difractogramas de raios-X das amostras da liga Cu-Al-Ni-Mn tratadas em diferentes tempos a 600⁰C sob mesmas condições termomecânicas. 67
- Figura 34 – Difractogramas de raios-X das amostras da liga Cu-Al-Ni-Mn tratadas em diferentes tempos a 700⁰C sob mesmas condições termomecânicas. 68
- Figura 35 – Variação do comportamento mecânico para amostras da liga Cu-Al-Ni-Mn laminadas 15% a frio e envelhecidas sob diversas condições de temperatura e de tempo. 70
- Figura 36 – Análise por microscopia ótica das amostras da liga Cu-Al-Ni-Mn envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos. 71
- Figura 37 – Análise por microscopia ótica das amostras da liga Cu-Al-Ni-Mn envelhecidas a 425⁰C em diferentes tempos. 72
- Figura 38 – Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras da liga Cu-Al-Ni-Mn envelhecidas a 425⁰C por diferentes tempos. 73

- Figura 39 – Análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras da liga Cu-Al-Ni-Mn envelhecidas a 425⁰C por diferentes tempos. 74
- Figura 40 – Difrátogramas de raios-X das amostras da liga Cu-Al-Ni-Ti-B para diferentes condições de tratamentos termomecânicos. 77
- Figura 41 – Difrátogramas de raios-X das amostras da liga Cu-Al-Ni-Ti-B tratadas a 380⁰C em diferentes tempos sob mesmas condições termomecânicas. 78
- Figura 42 – Difrátogramas de raios-X de amostras da liga Cu-Al-Ni-Ti-B tratadas a 430⁰C em diferentes tempos sob mesmas condições termomecânicas. 79
- Figura 43 – Difrátogramas de raios-X de amostras da liga Cu-Al-Ni-Ti-B tratadas a 585⁰C em diferentes tempos sob mesmas condições termomecânicas. 80
- Figura 44 – Difrátogramas de raios-X de amostras da liga Cu-Al-Ni-Ti-B tratadas a 600⁰C em diferentes tempos sob mesmas condições termomecânicas. 81
- Figura 45 – Difrátogramas de raios-X de amostras Cu-Al-Ni-Ti-B tratadas a 700⁰C em diferentes tempos sob mesmas condições termomecânicas. 82
- Figura 46 - Variação do comportamento mecânico para amostras da liga Cu-Al-Ni-Ti-B laminadas 15% a frio e envelhecidas sob diversas condições de temperatura e de tempo. 83
- Figura 47 – Análise por microscopia ótica para amostras da liga Cu-Al-Ni-Ti-B envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos. 85
- Figura 48 – Análise por microscopia ótica de amostras da liga Cu-Al-Ni-Ti-B envelhecidas a 430⁰C por diferentes tempos. 86

- Figura 49 – Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras da liga Cu-Al-Ni-Ti-B envelhecidas a 430⁰C por diferentes tempos. 87
- Figura 50 – Análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras da liga Cu-Al-Ni-Ti-B envelhecidas a 430⁰C por diferentes tempos. 88
- Figura 51 – Difração em MET de amostra da liga Cu-Al-Ni-Ti-B na condição de envelhecida a 430⁰C por 5 min. em região indicada na Figura 50 (A). 89
- Figura 52 - (A) Variação da dureza com o tempo para as ligas estudadas tratadas na temperatura de 380⁰C. (B), (C), (D), (E), (F) e (G): distribuição dos valores medidos indicados em (A) segundo os modelos de J-M-A e F-D, sendo: (B) e (C) para o Cu-Al-Ni; (D) e (E) para o Cu-Al-Ni-Mn; e (F) e (G) para o Cu-Al-Ni-Ti-B. 92
- Figura 53 - (A) Variação da dureza com o tempo para as ligas estudadas tratadas na temperatura de Tx. (B), (C), (D), (E), (F) e (G): distribuição dos valores medidos indicados em (A) segundo os modelos de J-M-A e F-D, sendo: (B) e (C) para o Cu-Al-Ni; (D) e (E) para o Cu-Al-Ni-Mn; e (F) e (G) para o Cu-Al-Ni-Ti-B. 95
- Figura 54 - (A) Variação da dureza com o tempo para as ligas estudadas tratadas na temperatura de 585⁰C. (B), (C), (D), (E), (F) e (G): distribuição dos valores medidos indicados em (A) segundo os modelos de J-M-A e F-D, sendo: (B) e (C) para o Cu-Al-Ni; (D) e (E) para o Cu-Al-Ni-Mn; e (F) e (G) para o Cu-Al-Ni-Ti-B. 100
- Figura 55 - (A) Variação da dureza com o tempo para as ligas estudadas tratadas na temperatura de 600⁰C. (B), (C), (D), (E), (F) e (G): distribuição dos valores medidos indicados em (A) segundo os modelos de J-M-A e F-D, sendo: (B) e (C) para o Cu-Al-Ni; (D) e (E) para o Cu-Al-Ni-Mn; e (F) e (G) para o Cu-Al-Ni-Ti-B. 103
- Figura 56 - (A) Variação da dureza com o tempo para as ligas estudadas tratadas na temperatura de 700⁰C. (B), (C), (D), (E), (F) e (G): distribuição dos valores

medidos indicados em (A) segundo os modelos de J-M-A e F-D, sendo: (B) e (C) para o Cu-Al-Ni; (D) e (E) para o Cu-Al-Ni-Mn; e (F) e (G) para o Cu-Al-Ni-Ti-B. 105

LISTA DE TABELAS

	PÁGINA
Tabela 1 – Composições químicas dos materiais estudados.	39
Tabela 2 – Tamanhos de grão médios das ligas estudadas (mm).	40
Tabela 3 – Temperaturas e tempos no primeiro pico endotérmico observado em DSC indicado na Figura 16 (A) para o material Cu-Al-Ni.	43
Tabela 4 – Temperaturas das transformações de fases extraídas de análises térmicas indicadas na Figura 16 (B).	43
Tabela 5 – Parâmetros de rede das estruturas betatizada e envelhecidas.	44
Tabela 6 – Temperaturas e tempos de pico endotérmico em DSC.	61
Tabela 7 – Temperaturas das transformações de fases indicadas em DTA.	61
Tabela 8 – Parâmetros de rede das estruturas betatizadas e envelhecidas.	62
Tabela 9 – Temperaturas e tempos de pico endotérmico em DSC.	75
Tabela 10 – Temperaturas das transformações de fases indicadas em DTA .	75
Tabela 11 – Parâmetros de rede das estruturas betatizadas e envelhecidas.	76
Tabela 12 – Fatores de correlação segundo os modelos de J-M-A e F-D.	107
Tabela 13 - Valores de “ <i>n</i> ” segundo os modelos J-M-A e F-D.	108

Tabela 14 - Valores das durezas medidos e obtidos para o Cu-Al-Ni.	110
Tabela 15 - Valores das durezas medidos e obtidos para o Cu-Al-Ni-Mn.	111
Tabela 16 - Valores das durezas medidos e obtidos para o Cu-Al-Ni-Ti-B.	111

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- A_f – final de formação da austenita;
- AQ – análise química;
- A_s – início de formação da austenita;
- ASTM – American Society for Testing in Materials;
- D – diâmetro médio da diagonal medida em ensaio de dureza;
- d – distância interplanar;
- d_m – tamanho médio do grão;
- DSC – calorimetria diferencial de varredura;
- DTA – análise térmica diferencial;
- F-D – (Floreen e Decker) modelo de cinética empírica baseada na variação da dureza.
- FR – fração recristalizada;
- FT – fração transformada;
- GD – grau de deformação;
- H = HV = HV5 – dureza pelo método Vickers com emprego de carga de 5 Kg;
- H_{md} = valor de dureza medido;
- H_{ob} – valor de dureza obtido (ou calculado) segundo o modelo empírico considerado;
- J-M-A – (Johnson-Mehl-Avrami) modelo de cinética empírica baseada na fração transformada;
- K – constante em função da temperatura e relacionada ao processo;
- LMF – liga com memória de forma;
- ME – microscopia eletrônica;
- MET – microscopia eletrônica de transmissão;
- MEV – microscopia eletrônica de varredura;
- M_f – final de formação da martensita;
- MF – memória de forma;
- min. – minuto;
- MO – microscopia ótica;
- M_s – início de formação da martensita;

NiAl – fase ordenada de estrutura ccc;

P – propriedade num determinado tempo;

P₀ – propriedade inicial;

Q – carga aplicada no ensaio de dureza;

R – fator de correlação;

RE – redução de espessura;

seg. – segundo;

T – temperatura;

t – tempo;

T₀ – temperatura de equilíbrio entre duas fases;

TiB₂ – composto intermetálico de estrutura hexagonal;

Y – fração transformada;

ΔL – faixa de variação dimensional na forma;

α – fase alfa, solução sólida primária de Al e Ni no Cu de estrutura cfc;

β - fase beta, fase desordenada em alta temperatura de composição Cu₃Al e estrutura ccc;

β₁ – fase ordenada em baixa temperatura de composição Cu₃Al e estrutura DO₃;

β₁' - martensita, fase ordenada de estrutura ortorrômbica;

γ₂ – fase gama, composto de composição Cu₉Al₄ de estrutura ccc;

TRANSFORMAÇÃO DE FASE EM LIGAS DE COBRE COM MEMÓRIA DE FORMA

AUTOR: Jorge Luís Lauriano Gama

ORIENTADORES: Prof. Dr. Carlos Costa Dantas

Prof. Dr. Ricardo Artur Sanguinetti Ferreira

RESUMO

As ligas Cu-12Al-4Ni, Cu-12Al-4Ni-3Mn e Cu-14Al-4Ni-0,25Ti-0,05B com memória de forma foram fabricadas em forno de indução de 24 KVA. Análises químicas das ligas fundidas foram realizadas por fluorescência de raios-X. As transformações de fases foram estudadas ao longo de diferentes seqüências de tratamentos termomecânicos. Os lingotes depois de homogeneizados foram solubilizados a 850°C. Na temperatura de 750°C, amostras foram submetidas a uma redução de 30% da espessura por laminação e, em seguida, resfriadas bruscamente em água. Os lingotes foram novamente laminados a frio com diferentes reduções na espessura. No estado encruado, amostras destes materiais foram submetidas a análises térmicas (DSC/DTA) para identificação dos domínios de transformação de fase. Para cada domínio identificado foram realizados tratamentos térmicos de envelhecimento, em diferentes tempos, para se avaliar a influência das fases presentes sobre as propriedades mecânicas. Para cada uma das condições de tratamento as amostras foram caracterizadas por raios-X, dureza e microscopia ótica (MO). Em situações particulares, amostras também foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados mostraram que as transformações microestruturais são complexas. Em temperaturas intermediárias são observadas simultaneamente a recristalização e precipitação de diferentes fases nos três materiais. A cinética empírica foi levantada a partir dos modelos de Johnson-Mehl-Avrami (J-M-A) e Floreen-Decker (F-D). Foram identificados dois domínios distintos de transformação: o primeiro, fortemente influenciado pela precipitação

e o segundo influenciado pela recristalização e dissolução parcial de fases. Para temperaturas até 585⁰C observou-se alternância equilibrada no melhor ajuste entre ambos modelos. A partir desta temperatura o modelo de F-D apresentou melhor ajuste.

PHASE TRANSFORMATION IN COPPER ALLOYS WITH SHAPE MEMORY

AUTHOR: Jorge Luís Lauriano Gama

ADVISERS: Prof. Dr. Carlos Costa Dantas

Prof. Dr. Ricardo Artur Sanguinetti Ferreira

ABSTRACT

The Cu-12Al-4Ni, Cu-12Al-4Ni-3Mn and Cu-14Al-4Ni-0,25Ti-0,05B shape memory alloys have been manufactured using an induction furnace of 24 KVA. After melting, chemical analyses were performed by X-ray fluorescence (XRF). The phase transformations of these alloys were studied in the different sequences produced during thermomechanic treatments. After homogenization, the ingots were solution treated at 850°C. At 750°C samples were submitted to a reduction by rolling to about 30% in thickness, followed by water-quenching. In sequence, the ingots were cold-rolled at different thicknesses. In deformed state, samples of these different alloys were submitted to the thermal analyses (DSC/DTA) for identification of the phase transformation domains. For each identified domain, ageing was carried out, at different times, to evaluate the influence of the present phases on the mechanical properties. For each heat-treatment condition, the samples were characterized by rays-X, hardness measurements and optical microscopy (OM). Under special condition, samples also were analyzed by Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The results showed that the microstructural evolutions are of a complex nature. At intermediate temperatures both recrystallization and precipitation of different phases were simultaneously observed in the three materials. The empirical kinetics were raised from the Johnson-Mehl-Avrami (J-M-A) and Floreen-Decker (F-D) models. Two distinct domains of phase transformation were identified: the first one, strongly influenced by precipitation and the second was influenced by recrystallization and partial dissolution of intermediary phases. For temperatures up to 585°C, either J-M-A or F-D model accomplished the

experiment very well with model results. The FD model was better adjusted to higher temperatures.

1. INTRODUÇÃO

Ligas do sistema Cu-Al-Ni com Memória de Forma - LMF despertam grande interesse de estudo por se apresentarem como uma alternativa vantajosa sobre as ligas Ni-Ti ou Cu-Zn e Cu-Zn-Al para grande número de aplicações industriais incluindo-se as indústrias nucleares (BASSSELINK e SACHDEVA, 1995; HARRISON e HODGSON, 1975). As vantagens estão no menor custo, em relação as ligas Ni-Ti e nas propriedades termoelásticas mais atrativas se comparadas às ligas Cu-Zn e Cu-Zn-Al. As ligas Ni-Ti são empregadas em intervalos de temperatura máximos entre -200°C a 110°C enquanto as ligas do sistema Cu-Zn e Cu-Zn-Al são utilizadas entre -180 e 100°C (www.aerofit.com, 2003; www.innovations.copper.org 2003). Estas últimas se empregadas em temperaturas acima de 100°C , não oferecem longividade. Ligas do sistema Cu-Al-Ni, por seus menores custos e por apresentarem temperaturas termoelásticas mais altas, podendo atingir 200°C , tornam-se alternativa potencial de aplicação. Estas ligas, como toda liga de cobre com memória de forma - LMF, possuem limitações: possibilidade de variação na forma em torno de 4%, contra os 8% das ligas Ni-Ti (www.nitinol.com, 2003); grande fragilidade à temperatura ambiente; e inconstância à longo prazo nas propriedades funcionais. As ciclagens térmicas a que são submetidas em serviço ampliam estas características, diminuindo assim suas vidas úteis. A fragilidade que lhes é peculiar está associada às transformações de fases onde a martensita - β_1' ou fase β_1 metaestáveis se decompõem nas fases mais estáveis do tipo γ_2 e NiAl de natureza frágil. Estas transformações podem ocorrer em temperatura ambiente e, além de conferir fragilidade às ligas, modificam as temperaturas da transformação termoelástica (M_s e A_s). Estas limitações vêm, freqüentemente, sendo contornadas com adição de um quarto ou quinto elemento químico

com o objetivo específico de aumentar a estabilidade estrutural e a ductilidade, ampliando a vida útil das ligas e facilitando o processo de fabricação por conformação plástica. Para aplicação em conectores de tubos e válvulas termoestáticas do sistema de refrigeração de usinas nucleares, a liga de composição química mais vantajosa sob o ponto de vista termodinâmico é a Cu-12Al-4Ni, % em peso. Teores mais baixos que os habituais 14% em Al melhoram a estabilidade estrutural minimizando o efeito da instabilidade que lhe é atribuída. Esta instabilidade favorece o aumento em serviço da temperatura M_s , modificando os parâmetros do EMF. Aditivos como Ti, B, V, Zr, Be e outros aumentam a estabilidade estrutural possibilitando a manutenção das propriedades funcionais por maior tempo. A adição de Mn melhora a ductilidade. O processo de obtenção destas ligas por processamento termomecânico deve ser laborioso visto que ainda na fabricação podem precipitar fases frágeis comprometendo a trabalhabilidade. A manutenção da trabalhabilidade durante a fabricação e o beneficiamento está condicionado ao controle microestrutural, garantindo a estabilidade termodinâmica.

As transformações de fases em ligas metálicas dependem de efeitos difusionais que são intensificados na presença de deformação. Amostras deformadas e submetidas ao aquecimento numa determinada faixa de temperatura tornam-se susceptíveis de apresentarem precipitação e recristalização simultâneas. Em latões bifásicos ($\alpha+\beta$) (KÖSTER, 1974; HORNBOGEN e KÖESTER, 1978; MÄDER e HORNBOGEN, 1974) e mais especificamente, nas ligas de cobre de sistema ternário, raras vezes tem sido relatada na literatura a ocorrência de efeitos simultâneos de recristalização e precipitação, e quando relatado, na maioria das vezes, não menciona detalhes sobre em que condições ocorrem. Estudos se fazem necessários a fim de melhor se conhecer estes efeitos. Tratá-los analiticamente é difícil devido à grande complexidade e às dificuldades experimentais em estabelecer os limites entre seus domínios. Estas dificuldades se limitam a condições estritas de aplicação. Alguns modelos empíricos foram sugeridos, mas deve-se alertar para o perigo de generalizações (MÄDER e HORNBOGEN, 1974).

Na presente pesquisa são estudadas as transformações de fases que ocorrem em ligas de cobre com memória de forma - MF, durante uma seqüência de tratamentos

termomecânicos. Para isso foi empregada uma liga policristalina de composição química nominal Cu-12Al-4Ni, % em peso, e outras duas ligas cujas composições procurou-se atribuir-lhes características distintas. Dentre as ligas estudadas, na primeira delas, de sistema ternário, buscou-se estabelecer parâmetros que favorecessem a estabilidade estrutural; na segunda de composição química Cu-12Al-4Ni-3Mn, pretendeu-se melhorar a ductilidade mantendo-se a estabilidade; e na última de composição Cu-14Al-4Ni-0,25Ti-0,05B, intencionou-se dotá-la de razoável estabilidade estrutural. A introdução de deformação plástica de 15% a frio nas três ligas teve como objetivo acelerar o processo difusivo das transformações de fases.

A presente pesquisa teve por objetivo caracterizar o processo de fabricação por conformação plástica considerando-se a evolução microestrutural e de propriedades. O conhecimento da evolução microestrutural relacionada a propriedades permite de modo indireto ampliar a confiabilidade do processamento termomecânico (manutenção da integridade estrutural) e das propriedades termoelásticas do produto final (manutenção da funcionalidade) através da estabilidade termodinâmica. Como ferramenta auxiliar à sistematização do estudo, alguns modelos empíricos de cinética propostos por JOHNSON, MEHL e AVRAMI - J-M-A (1959) e FLOREEN e DECKER - F-D (1962) foram aplicados tendo sido sugerido o que melhor se ajusta.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Transformações de fases

Uma fase é definida como um corpo macroscopicamente homogêneo da matéria. No caso dos metais puros que se solidificam com diferentes estruturas cristalinas, cada estrutura cristalina define uma fase. Nas ligas metálicas, as frações parciais dos componentes ou elementos químicos que as constituem favorecem a formação de mais de uma fase, cada qual com estrutura cristalina ou composição estequiométrica diferente. O elemento ou elementos químicos em menor quantidade são denominados solutos, enquanto o elemento químico em maior quantidade é chamado de solvente (ou matriz). A maior ou menor solubilidade do(s) soluto(s) no solvente determina o grau de solubilidade desse(s) soluto(s) na liga. Neste caso as fases podem também se formar por separação de soluto (precipitação) da matriz devido a diferença de solubilidade entre o solvente (elemento majoritário) e o(s) soluto(s) (elementos em menores quantidades). Os componentes ou elementos químicos que as compõem constituem um sistema. Um sistema é termodinamicamente definido como um corpo de matéria isolado. Assim em uma liga constituída de Cu, Al e Ni, estes elementos são denominados de componentes e o sistema da liga é Cu-Al-Ni. Sob o ponto de vista termodinâmico as transformações de fases ocorrem na direção da menor energia livre e pode ser entendida como sendo a evolução ou o rearranjo de uma configuração instável ou metaestável de um sistema (átomos) para uma outra configuração de menor energia (FERREIRA, 2002).

2.1.1. Definições e características

2.1.1.1. Transformação de fase martensítica

A transformação martensítica observada nos metais é um tipo especial de transformação de fase por nucleação e crescimento sem difusão que acontece no estado sólido e ocorre pela movimentação cooperativa entre os átomos da interface que separa a fase matriz da fase produto. A Figura 1 ilustra a mudança de fase com nucleação de martensita onde ainda se observa a interface das fases matriz e produto definindo o plano de hábito. O plano de hábito é tido como um plano invariante e não distorcido, em escala macroscópica, no qual as plaquetas de martensitas se formam (NISHIYAMA, 1978).

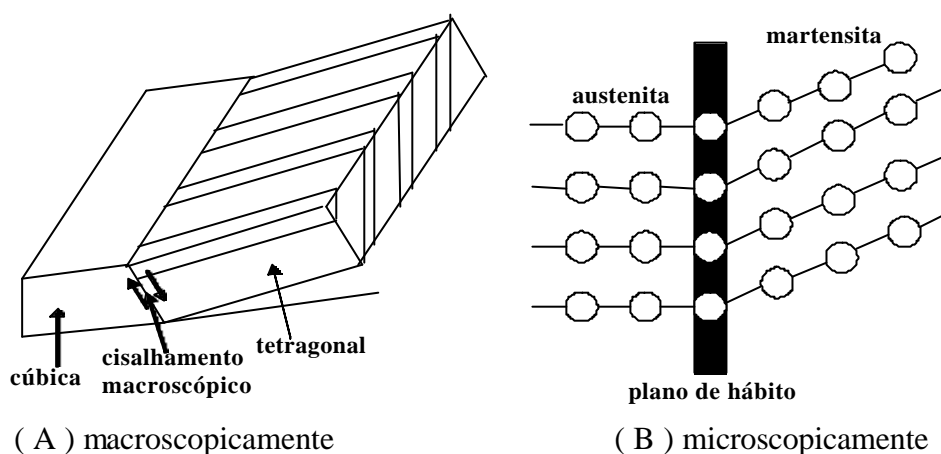


Figura 1 - Ilustração da transformação martensítica.

A força motriz para nucleação de uma fase provém da variação de energia livre. A diminuição da energia livre favorece a transformação de fase. Durante o resfriamento, a energia livre para formação da martensita é menor que a energia livre para a formação da austenita. A temperatura de estabilização da austenita é acima de A_s e a temperaturas de formação da martensita é abaixo de M_s (NISHIYAMA, 1978). A Figura 2 representa a temperatura de equilíbrio T_0 entre as fases austenita e martensita. Para temperaturas acima de T_0 , a energia livre do sistema favorece a nucleação da austenita e para temperaturas abaixo de T_0 , a variação na energia livre favorece a formação da martensita. A diferença

entre as temperaturas T_0 e M_s para a formação da martensita é chamada de superresfriamento.

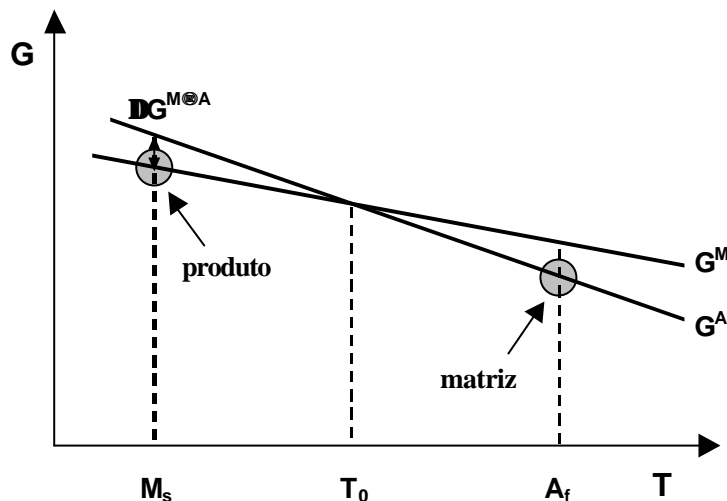


Figura 2 – Representação esquemática da variação da energia com a temperatura.

As denominações para as temperaturas A_s e M_s fazem referência à temperatura de início de formação da austenita no aquecimento (ou austenite start - A_s) e à temperatura de início de formação da martensita no resfriamento (ou martensite start - M_s), respectivamente. Para as ligas com memória de forma, as temperaturas de início e final das fases matriz e produto caracterizam as chamadas temperaturas termoelásticas (A_s , A_f , M_s e M_f), sendo estes parâmetros que caracterizam o intervalo de atuação das propriedades funcionais deste tipo de ligas (DELAEY, et al., 1974; WAYMAN e HARRISON, 1989). Um exemplo de curva de transformação martensítica obtida durante aquecimento e resfriamento é apresentada na Figura 3. As mudanças na forma são devidas as modificações estruturais da fase austenita (ou β , cúbica de corpo centrada) para a fase martensítica (tetragonal de corpo centrado ou ortorrômbica). O efeito memória de forma ocorre graças à reversibilidade cristalográfica da martensita deformada (SHIMIZU e TADAKI, 1987; SHIMIZU e OTSUKA, 1975). A martensita nas ligas que apresentam esta propriedade é chamada martensita termoelástica. Transformação martensítica também pode ocorrer pela aplicação de tensão, originando as chamadas martensitas induzidas por

tensão. Foram KURDYUMOV e KHANDROS (1949) que detalharam as características termoelásticas destas transformações induzidas por tensão ou por temperatura.

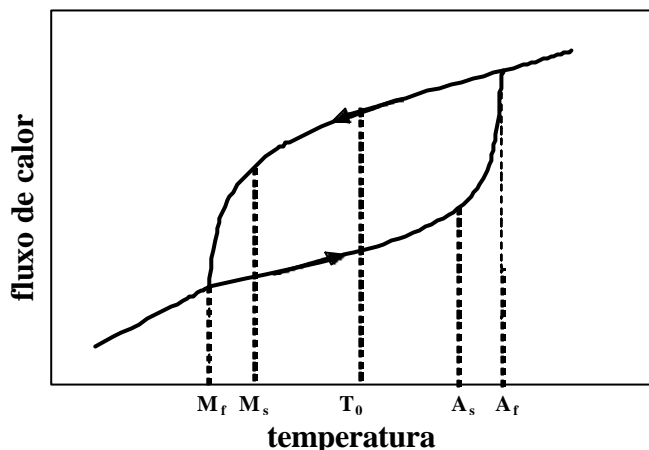


Figura 3 - Curva característica da transformação martensítica termoelástica em DSC.

A martensita pode ser formada pela transformação atérmica ou isotérmica (NISHIYAMA, 1978). Na transformação atérmica os núcleos se formam e não continuam a crescer após nucleados, desde que a temperatura M_f não seja atingida. Neste caso a transformação depende somente das temperaturas inicial e final do processo, sendo a velocidade de nucleação da ordem de 10^{-7} segundos. Na transformação isotérmica a velocidade de nucleação depende do tempo e da fração transformada, sendo independente da temperatura.

A transformação martensítica é caracterizada pela histerese de transformação onde existe uma diferença entre o início da temperatura de transformação direta ou martensita (M_s) e o início de transformação reversa ou austenita (A_s). A histerese é quantificada pela diferença entre as temperaturas na qual 50% do material é transformado em austenita no aquecimento e 50% transformado em martensita no resfriamento. A histerese é importante para as ligas com memória de forma e dependendo do sistema e composição da liga a histerese pode variar entre 5 e 30°C (ARAÚJO FILHO, 2000). As temperaturas críticas de transformação destas ligas (temperaturas termoelásticas) podem ser identificadas a partir de variações nas propriedades físicas como resistividade elétrica,

dilatometria ou pelo emprego das técnicas de análise térmica diferencial (DTA) ou calorimetria diferencial de varredura (DSC).

A manifestação integral do efeito memória de forma depende normalmente de que ocorra a totalidade da transformação em martensita uma vez que este efeito está associado à deformação desta fase. POTAPOV (1994) constatou que a manifestação desta propriedade é proporcional à fração transformada em martensita. A Figura 4 mostra a evolução do efeito memória em função da temperatura de transformação e da fração transformada da fase martensita. De acordo com esta Figura, um meio de resfriamento que se situa entre as temperaturas M_s e A_s vai produzir um percentual de martensita menor do que 100%. A diferença é sempre fase β não transformada.

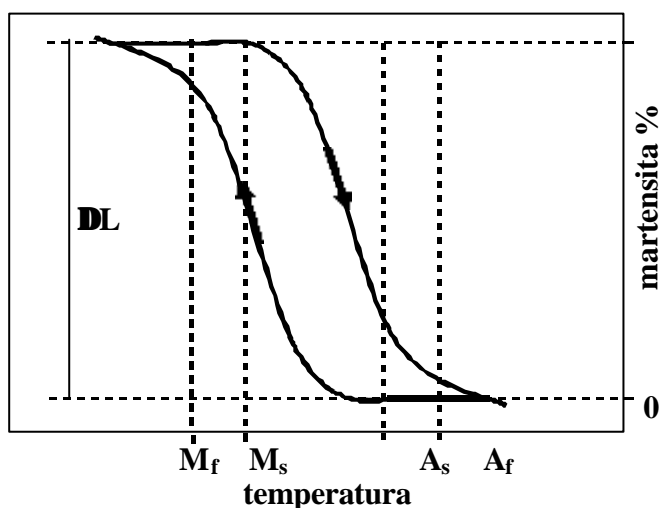


Figura 4 – Característica da relação transformação de fase versus temperatura para uma amostra em ciclo de aquecimento e resfriamento.

Morfologicamente a martensita pode se apresentar de várias formas: (a) plaqueta delgada ou agulha, em forma de “v” ou “zigue-zague”; (b) plaqueta lenticular; (c) borboleta (CAHN e HAASEN, 1983). As martensitas que possuem formas de agulha e borboleta nucleiam facilmente a partir da superfície. As martensitas em forma de plaquetas formam-se de modo a acomodar as deformações produzidas durante a

transformação. Entre as fases matriz / produto temos o plano de hábito (invariante) que corresponde a uma linha central a plaqueta chamada de “midrib” (NISHIYAMA, 1978).

Nas ligas de cobre com memória de forma a fase matriz estável em alta temperatura, é a fase β , sendo cúbica de corpo centrado desordenada. A fase matriz estável em baixa temperatura pode apresentar três tipos de ordenamentos estruturais: estrutura ordenada do tipo B2 típica do cloreto de cério-CsCl; do tipo DO_3 , representada pelo carbeto de ferro- Fe_3C ; ou do tipo $L2_1$ representada pela liga Cu_2AlMn . A martensita é representada por γ_1' , se originada da super-rede do tipo $L2_1$; por β_2' se for originada de super-rede do tipo B2; ou ainda por β_1' se originada de super-rede do tipo DO_3 . O ordenamento da martensita é influenciado pela composição química da liga e pelos tratamentos térmicos. A Figura 5 representa as super-redes $L2_1$, B2 e DO_3 (SHIMIZU e OTSUKA, 1975; www.sma.com, 2003).

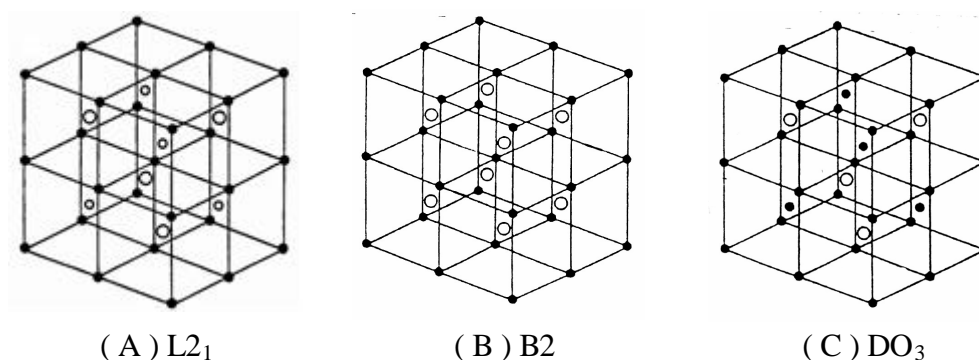


Figura 5 – Super-redes da fase matriz.

A estrutura martensítica das ligas do sistema Cu-Al-Ni cujas composições químicas vem sendo mais exploradas comercialmente é a de estrutura ortorrômbica formada pelo empilhamento de três planos (A / B / C). A Figura 6 representa esta estrutura que é originada da super-rede DO_3 , com ordenamento 18R e estrutura ortorrômbica, segundo o plano (001) (ANDRADE, 1983).

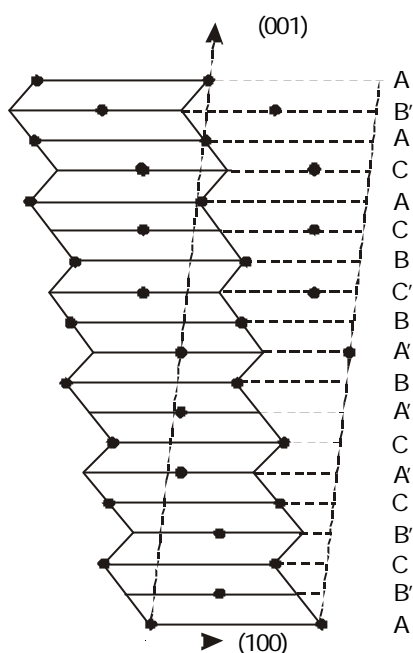


Figura 6 - Estrutura da martensita do tipo 18R vista segundo o plano (001).

As modificações microestruturais decorrentes do tempo de exposição a condições de serviços das ligas com memória de forma levam a degradação desta propriedade. KENNON et al. (1982) estudando a influência da estrutura cristalina sobre o processo de envelhecimento entre as temperaturas 200 e 450⁰C em uma liga Cu-Al-Ni verificou, empregando difração de raios-X e dureza, que a estrutura β_1 promove a degradação do efeito memória de forma mais rapidamente que o envelhecimento da fase β_1' em consequência da formação da fase γ_2 (Cu_9Al_4) de natureza frágil. Ele observou também que o tempo para degradação dessa propriedade era três vezes maior na liga com estrutura martensítica do tipo β_1' , originada de super-rede DO_3 com seqüência de empilhamento 18R, do que na liga com estrutura γ_1' , originada de super-rede do tipo L2_1 . O maior teor de Al, 15,1% em peso, da liga de estrutura γ_1' em relação aos 14,2% da liga de estrutura β_1' teria influenciado este comportamento. O Al diminui a energia livre do sistema favorecendo a formação de fases termodinamicamente mais estáveis na forma de precipitados. Por isso, torna-se de interesse comercial a avaliação de propriedades destas ligas com a introdução de baixos teores de Al (menos que 14%). Os efeitos da introdução

de elementos como Mn, Ti, B, Zr, Be, etc sobre as propriedades e a estabilidade estrutural tem sido também motivo de grande interesse.

PELOSIN E RIVIÈRE (1998) ao estudarem o envelhecimento de uma liga Cu-12Al-3Ni entre 300 e 500⁰C pelo emprego de difração de raios-X e MET constataram a presença da martensita β_1' segundo os planos (123), (0018), (208) e (2010) originada a partir de β não-transformada. Estas observações se assemelham as observações de MORRIS (1992) ao estudar a influência do boro em uma liga de composição Cu-14Al-4Ni. MORRIS (1992) verificou a presença da martensita β_1' de estrutura ortorrômbica e parâmetros de rede $a=0,445$, $b=0,529$ e $c=3,820$ nm segundo os planos (122), (202), (0018), (128), (208), (1210) e (2010). Índices de planos cristalográficos idênticos e parâmetros de rede com valores bastante próximos foram encontrados por MORRIS e LIPE (1994) e AYDOGDU et al. (1997) em estudo sobre o envelhecimento de uma liga do sistema Cu-Al-Ni. KAINUMA et al. (1996) também observaram a martensita β_1' segundo os planos (202), (0018), ($12\bar{8}$), (208), (1210) e ($20\bar{1}0$) ao estudarem a influência da introdução do Mn na liga de sistema Cu-Al.

2.1.1.2. Precipitação

Uma solução sólida supersaturada quando submetida a uma temperatura intermediária constante, $T_{\text{ambiente}} < T < T_{\text{transus}}$ (temperatura de solidificação) tende a se decompor. Nesta faixa de temperatura o excesso de soluto tende a se separar da solução para redução da energia livre de Gibbs (aumento de entropia). Considerando-se que após solubilização, a liga foi submetida à um resfriamento brusco, durante o envelhecimento, o excesso de soluto se separará da solução dispensando-se toda a extensão da matriz na forma de um fino precipitado ou “cluster” dependendo do sistema. Com o tempo de tratamento, estas partículas crescem segundo diferentes mecanismos; crescimento simples, crescimento competitivo e coalescimento. A precipitação endurece o material uma vez que as partículas constituem-se obstáculos para o cisalhamento de planos e deslizamento das

linhas de discordâncias. O envelhecimento nada mais é do que a passagem de um estado metaestável para um estado de menor energia que, não necessariamente é um estado estável. Em alguns sistemas de liga, o envelhecimento pode ocorrer em temperatura ambiente ou durante condições de serviço em ciclagem térmica.

Durante envelhecimento a baixa solubilidade de alguns elementos na solução leva a precipitação. A elevação na dureza pode ser associada a essa precipitação. A precipitação se dá pela movimentação dos átomos que se separam da solução por diferença de solubilidade, ordenando-se (segregando-se) nas regiões com maior concentração de defeitos. Estes átomos ordenados ou segregados causam diminuição da mobilidade dos defeitos na forma de discordâncias, precipitados. No início do envelhecimento, a precipitação é do tipo coerente porque os cristais dos precipitados guardam uma relação de coerência geométrica com os cristais da matriz. A coerência gera núcleos com planos cristalográficos e direções com configurações idênticas à da matriz. Tradicionalmente, os planos de maior densidade atômica das duas fases (matriz e precipitado) são paralelos e as suas direções compactas são coincidentes. Dependendo das condições físico-químicas e termodinâmicas do sistema, pode haver a manutenção do estado de supersaturação metaestável ou evoluir para uma condição de menor energia através da precipitação de átomos de soluto de forma isolada. Dependendo da densidade de defeitos na matriz poderá haver regiões onde os átomos de soluto começam a se ordenar ou segregar com maior concentração que havia inicialmente. Nesta condição, a rede cristalina permanece contínua e coerente na interface, embora distorcida. A distorção da rede produz um efeito de endurecimento da estrutura uma vez que se opõe dificultando a movimentação das discordâncias (DIETER, 1961). Com o aumento do tempo de envelhecimento, os precipitados tendem a crescer, aumentando ainda mais a distorção na interface. Quando a tensão superficial na interface for ultrapassada, o precipitado se desprende da matriz, reduzindo localmente a energia de deformação (distorção) na interface, ocorrendo a perda da coerência. A perda da coerência reduz bastante a deformação associada aos precipitados (REED-HILL, 1973). A Figura 7 representa as formas de precipitação coerente e semicoerente.

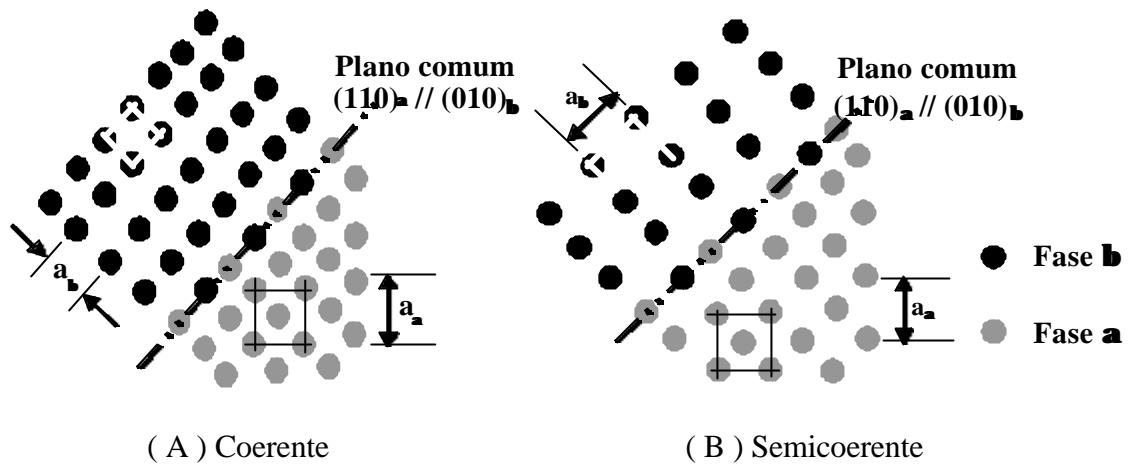


Figura 7 – Precipitação. (FERREIRA, 2002).

Precipitação em ligas de cobre com memória de forma

Durante tratamentos térmicos ou termomecânicos em temperaturas intermediárias, $T_{\text{ambiente}} < T < T_{\text{transus}}$ (temperatura de solidificação), as ligas de cobre com memória de forma são susceptíveis a transformações de fases com difusão, como ocorre no envelhecimento, ou sem difusão, como ocorre nas transformações martensíticas induzidas por temperatura ou mesmo por tensão. Estas ligas são soluções sólidas supersaturadas, uma vez que são produzidas por têmpera rápida a partir de uma solução sólida estável, (fase β , desordenada em alta temperatura). É possível que durante o resfriamento ocorra retenção da fase β não transformada desde que a temperatura M_s não seja atingida. A presença parcial desta fase ou de fase α não impede que a liga apresente o efeito memória de forma, mas neste caso, o efeito será parcial (POTAPOV, 1994). O envelhecimento das ligas de cobre do sistema Cu-Al-Ni é favorecido pela instabilidade termodinâmica das fases presentes, que pode incidir sobre a fase β não-transformada ou sobre a martensita cujas naturezas são metaestáveis.

O processo de envelhecimento nas ligas do sistema Cu-Al-Ni foi investigado por RODRIGUEZ e GUENIN (1990). Estes pesquisadores identificaram três estágios de evolução durante o processo de envelhecimento. No primeiro estágio as características do ciclo de transformação martensítica são estáveis. Durante o segundo estágio as temperaturas de transformação aumentam sem haver modificação na histerese ou na entalpia de transformação. Neste estágio pequenas partículas de precipitados coerentes levam a distorção da rede cristalina original. A precipitação de γ_2 induz a diminuição da concentração de Al na matriz e conseqüentemente, aumento das temperaturas de transformação no segundo estágio. No terceiro estágio, observa-se a deterioração generalizada da transformação, com aumento da histerese e diminuição acentuada da entalpia, podendo chegar a inibição das transformações termoelásticas.

MORAWIEC e GIGLA (1994) e SINGH et al. (1986) observaram que ligas do sistema Cu-Al-Ni, mesmo com a variação de Cu e Al e a introdução de pequenos teores de um quarto ou quinto elemento, quando expostas por curtos intervalos de tempo em torno de 250⁰C, são susceptíveis a precipitação da fase γ_2 . Para tempos de exposições prolongados, os autores observaram que outra fase aparece (NiAl de estrutura ccc). Esta fase tem sido freqüentemente relacionada a presença de γ_2 . A fase γ_2 é uma fase intermediária com composição estequiométrica Cu₉Al₄ e estrutura cúbica. Por sua natureza frágil, traz como resultado imediato a elevação na dureza das ligas que a contém. A presença de γ_2 tem sido associada a decomposição eutetóide da fase β (ccc) em α (cfc) e γ_2 (ccc). SINGH et al. (1986) observaram que existe uma relação de coerência cristalográfica entre as fases γ_2 e NiAl. Eles propuseram que a fase NiAl aparece sempre na matriz β , na interface com γ_2 . Esta última é composta de Cu e Al numa matriz rica em Cu e Ni (fase β quimicamente modificada). Para que o NiAl se forme na interface de γ_2 é necessário que ocorra uma redistribuição do Cu, do Al e do Ni na matriz. Estes autores verificaram que para pequenos tempos (menores do que 30 min.) de exposição a temperaturas entre 500 e 550⁰C ocorre uma rápida precipitação de γ_2 na forma globuliforme. Para tempos de exposição maiores do que 60 min. nesta mesma faixa de temperatura leva a precipitação da fase γ_2 na forma de blocos retangulares. Os estudos de

SINGH et al. (1986) revelaram ainda que o padrão de difração correspondente em temperatura ambiente mostra pontos de rede recíprocas $h/3$, $k/3$ e $l/3$ referente a fase γ_2 de estrutura ccc desordenada que indica que os precipitados têm uma estrutura com parâmetros de rede equivalentes a $3a$, onde “a” é o parâmetro de rede da célula ccc. Entre 500 e 550⁰C foi observado que a matriz possui estrutura ccc com excesso de Cu e Ni decompostos em precipitados ricos em Cu e Al. Estes precipitados foram identificados como a fase α de estrutura cfc.

2.1.1.3. Recuperação e recristalização

No interior de um metal existem vários defeitos que podem ser pontuais, de linha ou planar e tridimensionais. Os defeitos pontuais mais comuns são as lacunas e átomos intersticiais e substitucionais. Os defeitos de linha são as discordâncias. As discordâncias, quando não bloqueadas, favorecem o deslizamento entre planos, justificando a maior facilidade de deformação plástica dos metais. Durante a deformação, o movimento das discordâncias ao longo dos planos de escorregamento e a distorção dos planos resultantes das deformações dos grãos adjacentes tornam desordenadas a estrutura cristalina regular que inicialmente estava presente dificultando posterior escorregamento (CAHN, 1970). Isto provoca aumento na dureza e no limite de resistência, caracterizando a deformação plástica ou encruamento. Pode-se então dizer que a deformação é possibilitada pela multiplicação de defeitos na forma de discordâncias localizadas no interior dos grãos ou cristais de sua matriz microestrutural (GORELIK, 1981). Um material metálico ou liga deformada tem suas características microestruturais e propriedades físicas e mecânicas modificadas pela deformação. Ao ser aquecido até uma determinada temperatura este material tem essas propriedades restauradas. O tratamento térmico denominado de recozimento é o responsável pela recuperação e pela recristalização. A recuperação das propriedades físicas está associada à diminuição dos defeitos pontuais (alívio de tensões), enquanto a recristalização está associada à diminuição da densidade de discordâncias, com modificações visíveis na microestrutura.

Uma indicação de como as propriedades físicas e mecânicas são modificadas pela temperatura em uma liga previamente encruada está apresentada na Figura 8. Nesta Figura são mostradas as curvas de variação de resistividade elétrica e da dureza em função da temperatura de recozimento em uma liga de Ni previamente encruada. Note que a acentuada modificação na curva de resistividade e dureza está associada à recristalização da matriz. O pico no ponto “b”, em torno de 250°C está associado à recuperação e o pico no ponto “c”, em torno de 550°C marca a região de recristalização. A recristalização é caracterizada ou definida pelo arranjo totalmente novo de cristais ou grãos isentos de deformação que crescem às custas dos grãos anteriormente deformados, segundo diferentes mecanismos.

A eliminação de subcontornos ocorre no processo de recristalização, sendo possível identificar, na maioria das vezes, o início do processo. A Figura 9 ilustra uma seqüência no processo de recristalização.

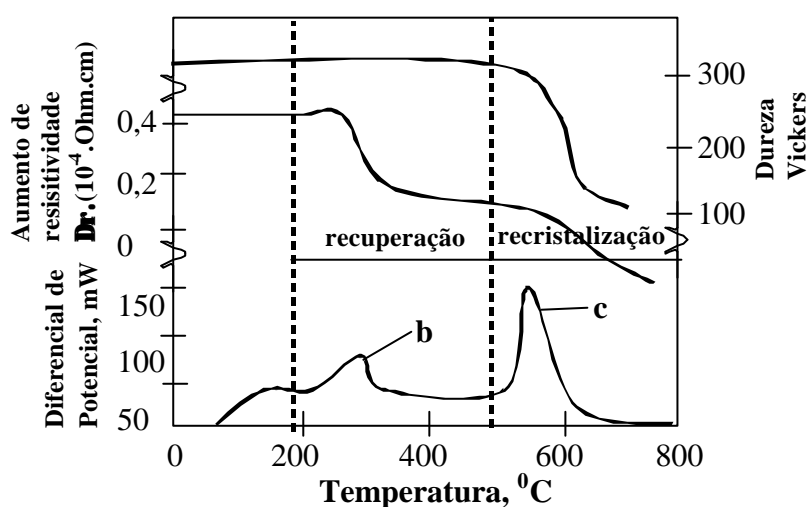


Figura 8 – Curva de recozimento do níquel encruado. Na parte superior é mostrado o efeito da temperatura sobre a resistividade elétrica e dureza do material. b = pico de recuperação; c = pico de recristalização. (REED-HILL, 1973).

A temperatura de recristalização é geralmente considerada como a temperatura na qual um metal com um certo % de deformação a frio se recristaliza em um período finito de tempo, geralmente de 1 hora (REED-HILL, 1973). A recristalização ocorre, na

verdade, numa faixa de temperatura definida numa curva de análise térmica do tipo análise térmica diferencial (DTA) ou calorimetria diferencial de varredura (DSC). Comercialmente a recristalização é um fenômeno que agrega grande interesse pela possibilidade de restaurar as propriedades dos materiais em muitas aplicações nos processos de fabricação por conformação plástica. A Figura 10 exemplifica um processo industrial viável pela aplicação industrial dos princípios do fenômeno de recristalização.

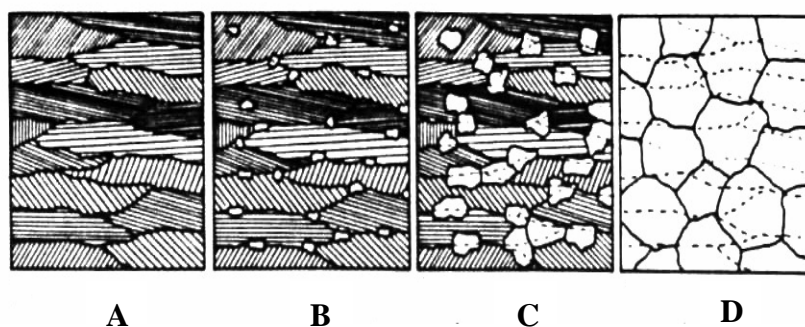


Figura 9 - Seqüência do processo de recristalização. (A) Material encruado; (B) nucleação e (C) crescimento de novos grãos recristalizados; (D) Material recristalizado. (PADILHA e SICILIANO JÚNIOR, 1996)

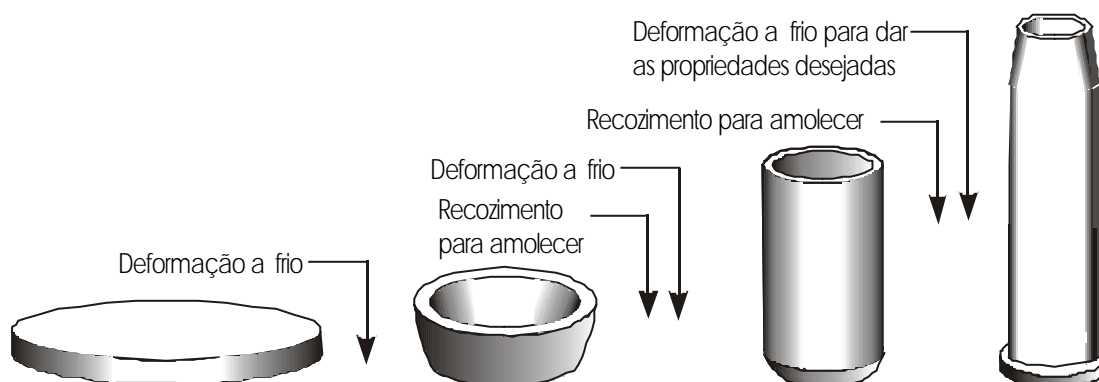


Figura 10 – Exemplo de aplicação dos princípios de recristalização em uso industrial. (VAN VLACK, 1964).

Recristalização do cobre

O cobre devido à sua grande capacidade de deformação a frio e recristalização é amplamente estudado. O nível de energia envolvida no processo de recristalização está associado a diferentes modos e intensidades de deformação plástica. Estes valores apresentam grande oscilação devido às numerosas variáveis envolvidas; no entanto situam-se entre 10 e 101 KJ/mol⁰K (VOLTA, 1973) se o modo de deformação for por laminação com redução total na espessura entre 80 a 92%. A pureza e o tamanho de grão inicial do material são as variáveis mais importantes. Os relatos de pesquisas abordando exclusivamente o fenômeno de recristalização em ligas de cobre com memória de forma são bastante escassos. Isto pode ser justificado pelos seguintes fatos: (a) a pequena capacidade de deformação plástica destas ligas, em torno de 20% da espessura; (b) A faixa de temperatura onde o fenômeno seria observado, em domínio de temperatura diferente das aplicações usuais (até 250⁰C, aproximadamente), onde o efeito memória de forma não seria observado.

2.1.1.4. Efeitos superpostos de recristalização e precipitação

A recristalização e a precipitação são processos termicamente ativados que ocorrem por nucleação e crescimento. A recristalização ocorre ou por migração de subcontornos ou coalescimento de subgrãos ou ainda pela migração de contornos existentes antes da deformação (GORELIK, 1981). A eliminação da deformação ou dos defeitos ocorre pela movimentação dos átomos da região deformada ou de alta energia para o lado da região recristalizada ou de baixa energia.

No caso de soluções sólidas supersaturadas, a presença de partículas na forma de impurezas, inclusões ou precipitados, em monocristais ou policristais, levam a heterogeneidades de distribuição da deformação. Estas partículas atuam reduzindo a mobilidade das discordâncias que, no caso de deformação excessiva, pode produzir numerosos subcontornos (GORELIK, 1981; REED-HILL, 1973). Como a mobilidade nos

subcontornos é menor do que nos contornos de grande ângulo, acarreta diferentes orientações. Considera-se aqui subcontorno ou contorno de subgrão, os contornos de baixo ângulo no qual a diferença de orientação através desse contorno é da ordem de poucos minutos de arco ou, no máximo, alguns graus (normalmente considerado como 5°). A recristalização corresponde à etapa de aniquilamento das barreiras de discordâncias, tornando os contornos de baixo ângulo em contornos de grande ângulo. Nesta passagem ocorre reconstrução do cristal através de movimentos atômicos não coordenados (FALLEIROS, 1982).

Para FALLEIROS (1982) a presença de partículas de segunda fase afeta o processo de recristalização devido a interação entre partículas e discordâncias da seguinte forma:

a) Natureza, fração em volume e grau de dispersão das partículas na interação partículas-sub-contornos e partículas-contornos de grão. Estes parâmetros afetam a velocidade de nucleação e crescimento de grãos recristalizados. A aceleração ou retardamento está associado ao espaçamento entre partículas.

b) A cinética de recristalização e precipitação. Se a recristalização ocorre antes do início da precipitação, pode-se considerar um comportamento como dos metais puros. Se a precipitação ocorre antes do início da recristalização, a presença de precipitados sobre as discordâncias leva ao retardamento da recristalização em relação à liga monofásica.

O retardamento da recristalização se justifica pela transformação de fase (precipitação) que lhe antecede. Neste caso, a transformação de fase cede potencial termodinâmico para a recristalização, especialmente quando há formação de interfaces não coerentes na transformação de fase (FALLEIROS, 1982).

HONEYCOMBE e BOAS (1948) observaram estudando ligas de cobre como os latões com estrutura bifásica ($\alpha+\beta$), que a fase α (matriz) tende a se recristalizar mais rapidamente que a fase β . Quando a fase matriz é a β ordenada, esta se recristaliza mais

facilmente que a fase α . No trabalho de CLAREBROUGH (1950) nestas ligas bifásicas, a transformação da fase β em α pode ocorrer durante o recozimento para recristalização. Neste caso, as modificações microestruturais podem estar associadas tanto à recristalização quanto à transformação de fase. Para FALLEIROS (1982), como não é possível reter a fase β completamente desordenada durante resfriamento, esta comparação é bastante duvidosa.

Estes materiais previamente encruados, quando submetidos a tratamentos para solubilização total (no domínio monofásico) ou parcial (no domínio bifásico), podem apresentar processos mútuos de recristalização e precipitação. Algumas considerações podem ser feitas para uma liga supersaturada com uma determinada concentração de precipitados relacionada com a temperatura, de acordo com a Figura 11 (HORNBOGEN e KÖSTER, 1978).

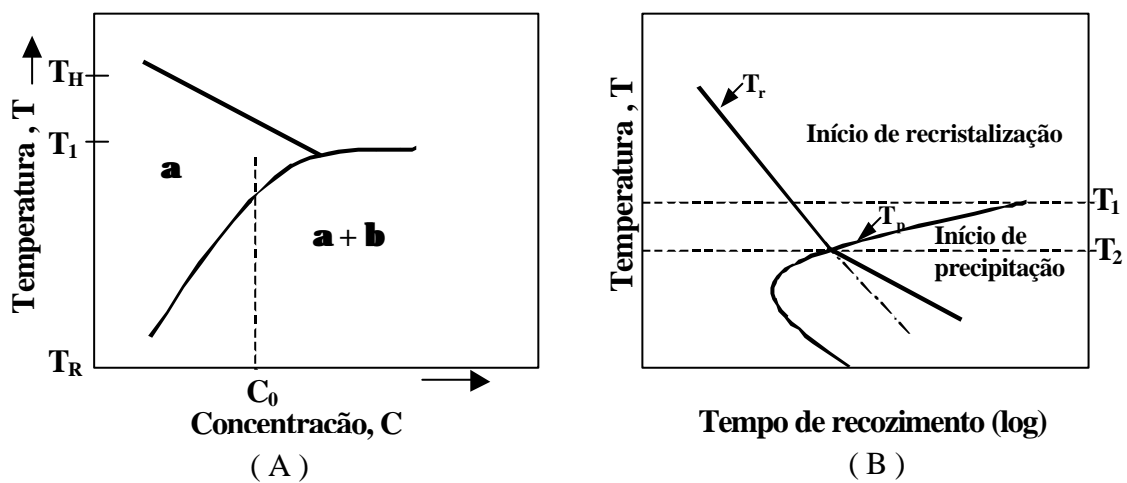


Figura 11 – Diagramas esquemáticos do tratamento térmico para solubilização da liga no estado supersaturado e encruado. (A) Variação da temperatura de transformação para uma determinada concentração de partículas. (B) Variação da temperatura em função do tempo para recozimento.

a) Para temperaturas maiores que T_1 , não ocorre precipitação;

- b) Para temperaturas entre T_1 e T_2 a precipitação ocorre após a recristalização ser completada;
- c) Para temperaturas menores que T_2 , a precipitação influencia nos arranjos das discordâncias para formar as frentes de recristalização e sua subsequente migração. A deformação total a frio e heterogeneidades de deformação podem alterar a temperatura T_2 .

KÖSTER (1974) e HORNBOGEN E KÖSTER (1978) constataram que os principais fatores que influenciam à recristalização e à precipitação são: pureza e composição química; tamanho de grão inicial; tamanho, forma, fração volumétrica e espaçamento entre partículas precipitadas; modo e intensidade de deformação dos materiais. Segundo estes autores, este conjunto de variáveis torna bastante complexo o tratamento através de um modelo empírico ou teórico, sendo bastante perigosa qualquer generalização.

2.2. Cinética das transformações

A cinética das transformações de fases por nucleação e crescimento como a precipitação e a recristalização, obedece a um comportamento sigmoidal. Este comportamento pode ser investigado através das variações das propriedades físicas ou mecânicas com o tempo de tratamento térmico. Algumas destas propriedades são: a resistividade; a energia interna; a dureza; a resistência mecânica; e a ductilidade, entre outras. A representação gráfica da transformação é uma curva sigmoidal, onde se observa a variação de uma propriedade em função do tempo. A Figura 12 é a representação esquemática de uma curva sigmoidal associada à fração transformada de uma transformação qualquer. Por tratar-se de uma curva normalizada, é sempre crescente e pode ser associada tanto à precipitação quanto à recristalização.

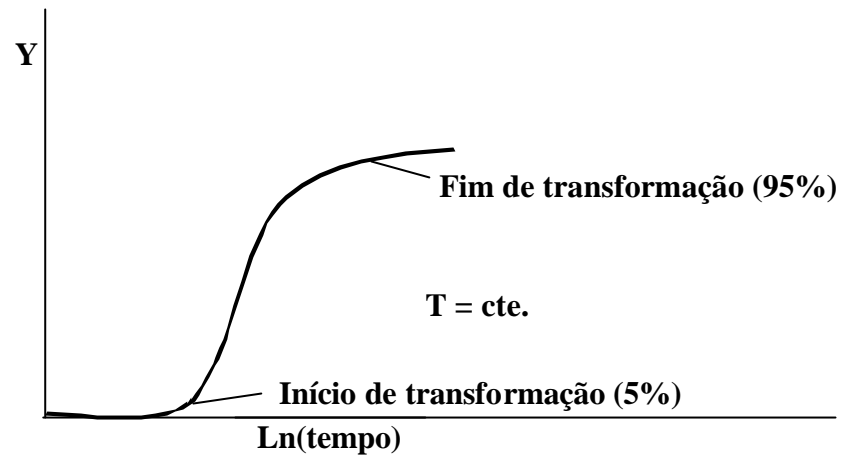


Figura 12 – Curva sigmoidal crescente típica de transformação de fase envolvendo nucleação e crescimento.

Por ser um processo que ocorre no sentido inverso ao encruamento, a recristalização pode ser expressa como a variação nas propriedades do material e é representada pela Equação 1 (FERREIRA, 2002).

$$\%FT = Y = \left[1 - \left(\frac{P_0 - P}{P_0} \right) \right] 100 \quad (1)$$

Sendo %FT ou Y a fração transformada, P_0 a propriedade no estado inicial do processo de recristalização e P a propriedade considerada em um determinado estágio do processo entre 0 e 100% da recristalização.

A ductilidade, no entanto, varia na mesma direção da recristalização, assim a Equação 1 pode ser reescrita sem o fator de correção (sem subtração de 1 do termo entre colchetes).

A fração transformada (precipitada ou recristalizada) pode ser expressa pela equação do tipo Johnson-Mehl-Avrami (J-M-A) – Equação 2, onde a fração transformada depende do tempo (t) para uma temperatura (T) considerada constante.

$$Y = 1 - \exp[(-Kt)^n] \quad (2)$$

onde Y representa a fração transformada da Equação 1. K e “n” são parâmetros que descrevem a cinética de uma transformação isotérmica, onde K = constante dependente da temperatura e relacionada ao processo; t = tempo de exposição a temperatura considerada; n = expoente de reação.

Outra equação empregada para exprimir o processo de precipitação coerente foi proposta por MORAWIEC e GIGLA (1994) e tem a seguinte expressão (Equação 3).

$$\Delta HV = A_0 t^n \quad (3)$$

onde ΔHV é a variação na propriedade dureza, método Vickers; t o tempo; A_0 uma constante; “n” um valor muito próximo de 0,5.

Uma equação, semelhante a Equação 3, foi proposta por FLOREEN e DECKER (1962) para estudo da precipitação coerente em uma aço maraging do tipo Fe-Ni-Mn tendo a forma da Equação 4:

$$\Delta HV = (Kt)^n \quad (4)$$

onde ΔHV = variação de dureza Vickers; K = uma constante relacionada ao processo; t = tempo; “n” = uma constante relacionada a cinética da reação.

A semelhança entre as equações propostas por MORAWIEC e GIGLA (1994) e FLOREEN e DECKER (1962) sugere que a constante A_0 da Equação 3 de MORAWIEC e GIGLA (1994) corresponda ao termo K^n da Equação 4 de FLOREEN e DECKER (1962).

Cinética envolvendo fenômenos simultâneos de precipitação e recristalização foi proposta por HORNBOGEN e KÖSTER (1978) para aços e ligas de Al e Cu

comerciais. As equações apresentadas levam em conta as energias envolvidas e devido ao grande número de variáveis são aplicáveis somente para os casos que originaram o estudo e, segundo estes autores alertam para o perigo de generalizações. Estes modelos não levam em conta os mecanismos segundo os quais as transformações ocorrem.

3. METODOLOGIA

3.1. Obtenção das ligas

3.1.1. Fabricação

Três ligas de composição nominal Cu-12Al-4Ni; Cu-12Al-4Ni-3Mn e Cu-14Al-4Ni-0,25Ti-0,05B foram fundidas num forno a indução (Inductotherm de 24 KVA) utilizando elementos químicos de alta pureza. Os elementos químicos constituintes das ligas sofreram uma decapagem química com solução aquosa de soda cáustica (NaOH) a 10%, seguido pelo processo de neutralização numa solução aquosa de ácido nítrico a 10% durante 20 min. Posteriormente os elementos foram submetidos a uma lavagem em água corrente por 10 min. A pesagem dos materiais das cargas foi realizada numa balança digital eletrônica com precisão de 0,1 grama. Os metais foram fundidos num cadinho de grafite revestido com tinta a base de zirconita (ZrO_2). A sequência de adição dos elementos químicos no cadinho foi realizada pela combinação de elemento de mais baixo com elemento de mais alto ponto de fusão. Elementos de ponto de fusão intermediários foram adicionados ao banho em fusão. Por esse critério, o Al ($660^{\circ}C$) e o Ni ($1455^{\circ}C$) foram inicialmente introduzidos no forno. Com a fusão em processamento, foi então introduzido o Cu ($1083^{\circ}C$). Na liga com Mn ($1245^{\circ}C$), o Mn foi introduzido junto com o Cu. Na liga com Ti-B ($1820-2300^{\circ}C$), composto comercial, este composto e o Al foram inicialmente introduzidos; posteriormente foi adicionado o Ni e a seguir o Cu.

O material em fusão foi vazado em lingoteira metálica. A contaminação por oxidação ou inclusão de impurezas foi mínima, tendo sido eliminados durante vazamento através do rechupe de cratera. Reações entre o material da carga e o cadinho não foram

observadas. Os lingotes com dimensões aproximadas de 3 x 15 x 20 cm foram resfriados ao ar. O fluxograma representativo da seqüência dos tratamentos termomecânicos e da caracterização das ligas é mostrado na Figura 13.

3.1.2. Tratamentos térmicos

Os lingotes foram homogeneizados num forno do tipo mufla na temperatura de 920⁰C por 44 horas com resfriamento ao ar. Após homogeneizados, parte dos lingotes foram solubilizados na fase β (betatizados) na temperatura de 850⁰C durante 30 min. seguido de resfriamento em água em temperatura ambiente (25⁰C).

3.2. Análise química

Amostras dos materiais homogeneizados foram submetidas a análise química pelos métodos qualitativo e semi-quantitativo por fluorescência de raios-X num equipamento Rigaku Rix-3000.

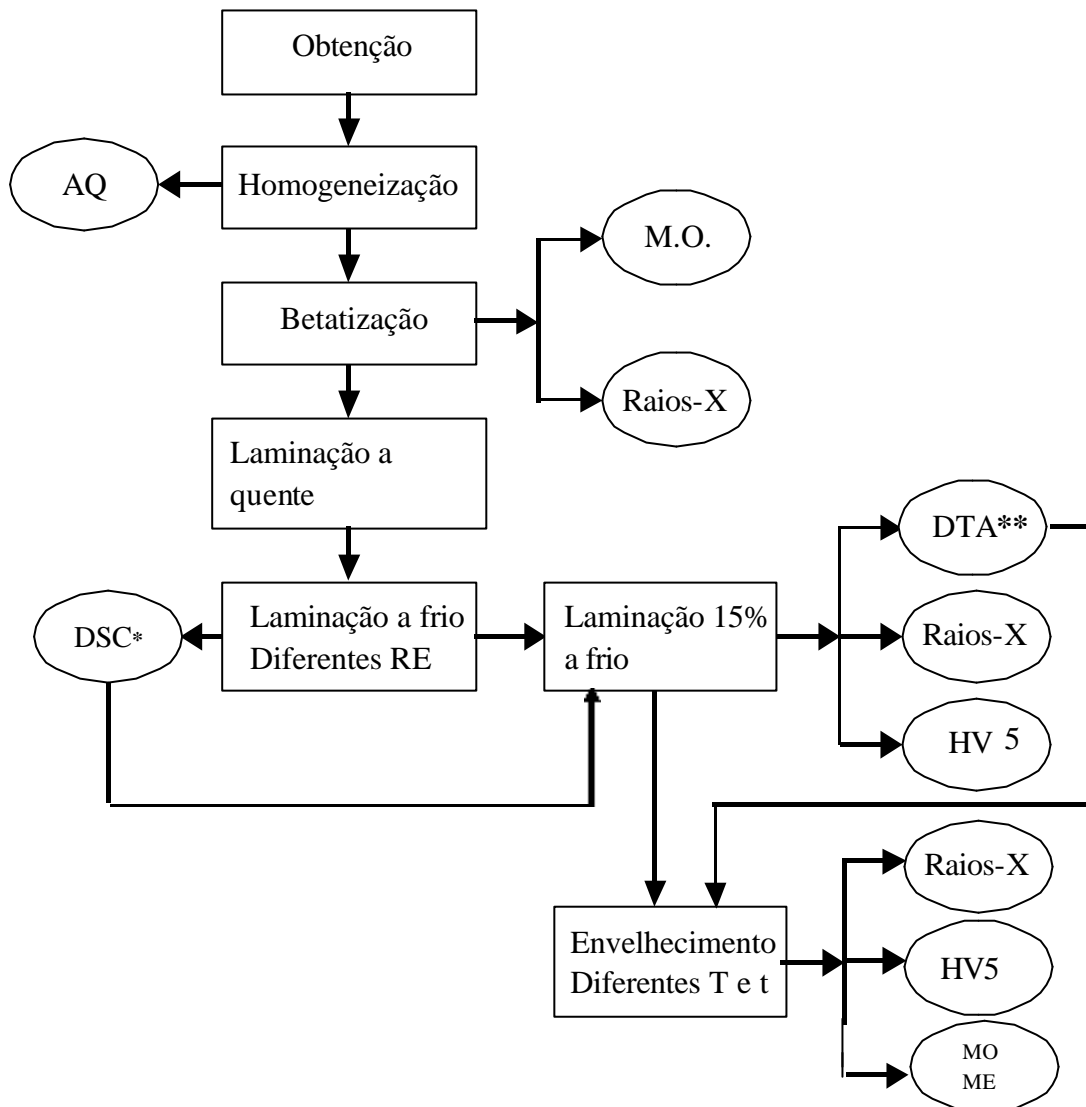


Figura 13 – Fluxograma da seqüência dos tratamentos termomecânicos e da caracterização das ligas. AQ = Análise química; MO = Microscopia ótica; RE = Redução de espessura; *DSC realizado com aquecimento até 500⁰C; ** DTA com aquecimento até 920⁰C; ME = Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) e difração.

3.3. Laminação e caracterização dos domínios das transformações de fases

Os lingotes foram seccionados com espessura aproximada de 5 mm. Amostras removidas dos lingotes dos três materiais foram laminadas na temperatura de 750⁰C empregando-se máxima redução na espessura de 30%. As amostras foram reaquecidas a 750⁰C por 5 min. entre os passes de laminação. Após o último passe de laminação a quente, as amostras foram reaquecidas a 750⁰C e submetidas a uma têmpera em água a temperatura ambiente. Após esta etapa do tratamento procedeu-se a laminação a frio com diferentes graus de deformação que variaram entre 5 e 32% da espessura nos três materiais. A laminação (a quente e a frio) foi realizada num laminador do tipo ourives empregando-se a deformação máxima entre passes de 5% da espessura.

Nas análises térmicas foram empregados dois equipamentos que abrangiam diferentes faixas de temperaturas. Amostras submetidas a diferentes reduções de espessura foram caracterizadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) em equipamento Shimadzu com temperatura máxima de aquecimento de 500⁰C. Baseado no comportamento durante laminação dos materiais nas diversas reduções de espessura e nas análises em DSC destas amostras, adotou-se máxima redução de espessura a frio de 15%. Amostras das três ligas laminadas 15% a frio foram então caracterizadas por análise térmica diferencial (DTA) com aquecimento até 920⁰C num equipamento TA Instruments.

Nestas análises foi empregada atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 ml/min. e taxa de aquecimento de 5⁰/min. Amostras dos três materiais foram tratadas nas seguintes temperaturas: 380, 585, 600 e 700⁰C. Estas temperaturas foram escolhidas a partir da DSC onde foram observados diferentes domínios de transformações de fases. Uma quinta temperatura foi escolhida para cada material a partir da identificação dos picos de curvas da DTA realizados em amostras com diferentes reduções de espessura. Estas temperaturas foram de 440⁰C para a liga Cu-Al-Ni; 425⁰C para a liga Cu-Al-Ni-Mn; e 430⁰C para a liga Cu-Al-Ni-Ti-B.

O calorímetro diferencial de varredura consiste de um forno dotado de dispositivo ultra-sensível a temperatura, um cronômetro e um registrador. Este método se baseia no aquecimento de duas amostras (padrão de referência e a liga a ser analisada) postas separadamente em cadinhos posicionados lado-a-lado no interior do forno. Na faixa do aquecimento a amostra de referência não deve sofrer nenhuma transformação de fase. No DSC, a referência foi o próprio cadinho de alumínio. Neste calorímetro a temperatura máxima de aquecimento é 500⁰C. No equipamento de DTA, o cadinho é de platina, cuja temperatura máxima de aquecimento é de 1000⁰C. Empregou-se uma relação que envolve massa (m), calor específico (c) e variação de temperatura (ΔT) expressa pela Equação 5:

$$Q = m.c.\Delta T . \quad (5)$$

Por esta relação, se as massas das amostras forem iguais, como estão submetidas a mesma variação de temperatura, a única variável no sistema diz respeito ao calor específico de cada material (BROWN, 1988). Qualquer alteração que ocorrer durante a variação de temperatura, será devido a amostra em análise visto que a referência não se mostra sensível. É então possível obter as energias liberadas ou absorvidas em cada transformação de fase onde ocorre variação na energia interna, assim como identificar as temperaturas de transformação. A diferença básica entre os resultados dos ensaios em DSC e DTA é que no ensaio em DSC a área sob a curva é proporcional a energia ou fração transformada. Assim pode ser realizada uma relação biunívoca indireta entre a área sob a curva e a fração transformada. No ensaio em DTA esta característica não é observada. A taxa e a temperatura máxima de aquecimento é previamente indicada no equipamento. A atmosfera no interior do equipamento, pode ser nitrogênio, argônio ou hélio numa vazão previamente indicada.

Quando um metal é deformado plasticamente a energia de deformação é parcialmente liberada sob forma de calor, e cerca de 10% fica armazenado sob a forma de energia interna. Uma amostra deformada plasticamente ao ser analisada termicamente tem esta energia armazenada liberada durante o aquecimento. As amostras não deformadas

também podem ser analisadas, neste caso a variação na energia interna provém de transformação de fase.

Atendendo a uma convenção, muitas vezes estabelecida no próprio equipamento, picos endotérmicos (depressão) indicam absorção de energia, típicos de transformações de fases que envolvem precipitação. Picos exotérmicos (elevação) indicam liberação de energia e são típicos de reações que envolvem recristalização ou transformação martensítica. Quando o processo de recristalização é observado, deve ser tomado o cuidado de compensar a região inicial da curva associada à recuperação. A Figura 14 mostra um exemplo típico de uma curva que envolve precipitação.

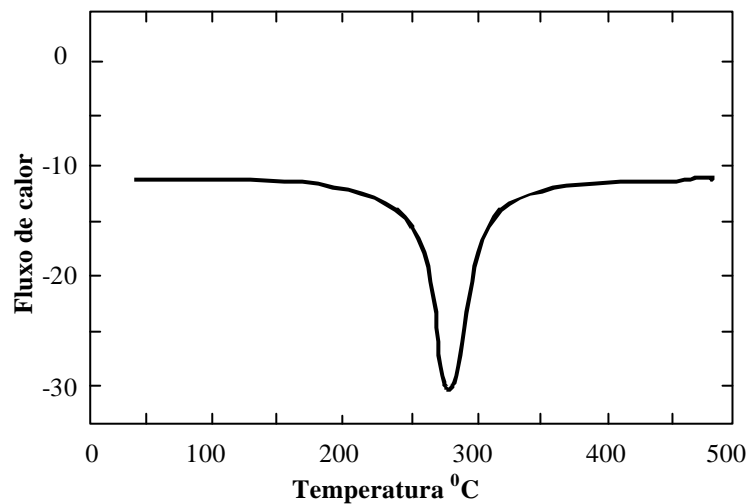


Figura 14 - Exemplo de uma curva resultado de calorimetria (DSC).

A fração de energia liberada ou absorvida e a fração transformada são proporcionais a área compreendida entre a curva e sua linha de base em uma curva obtida no DSC. A fração transformada pode ser estimada através da equação de JOHNSON-MEHL-AVRAMI - J-M-A, Equação 2.

3.4. Tratamentos térmicos de envelhecimento

Tratamentos de envelhecimento, em amostras laminadas a quente e a frio, foram realizados nas temperaturas de 380, 585, 600 e 700⁰C nas três ligas. As temperaturas suplementares de 440, 425 e 430⁰C foram empregadas para as ligas Cu-Al-Ni, Cu-Al-Ni-Mn e Cu-Al-Ni-Ti-B, respectivamente. Os tempos de envelhecimento variaram entre 1 e 180 min. Após o envelhecimento, as amostras foram temperadas em água em temperatura ambiente.

3.5. Preparação das amostras metalográficas

As amostras foram cortadas com serra metálica alternativa ou serra abrasiva circular. Os cortes foram realizados sob intensa refrigeração para evitar eventuais transformações de fases.

As amostras foram embutidas utilizando resina acrílica. No lixamento foram utilizadas lixas de grana 180, 220, 320, 400, 600, 1000 e 4000 em uma politriz semi-automática. O polimento das amostras foi realizado em pano de feltro, empregando-se pasta de diamante de 1 μm como meio abrasivo e uma mistura de álcool e de óleo metalográfico como meio lubrificante.

O ataque químico para revelação das microestruturas foi realizado por imersão empregando-se uma solução aquosa de persulfato de amônia a 10%.

3.6. Caracterização microestrutural

3.6.1. Medição do tamanho de grão

Os tamanhos de grãos das amostras solubilizadas (betatizadas) foram medidos por análise linear baseado no método da interseção, adotando-se o procedimento padronizado pela norma ASTM E-112 (1996). Este procedimento consiste na contagem de pontos de interseções de um arranjo de linhas retas ou circulares com os contornos de grão empregando a Equação 6 abaixo:

$$d_m = \frac{L}{A.I} \quad (6)$$

onde:

d_m = tamanho médio dos grãos;

$\frac{L}{A}$ = constante;

L = comprimento da linha;

A = aumento do microscópio;

I = número de interseções.

3.6.2 – Análise microestrutural

As análises microestruturais das amostras solubilizadas (betatizadas); solubilizadas seguido de envelhecimento por 120 min.; e amostras deformadas de 15% a frio seguido por envelhecimento nos diversos domínios das fases, foi realizada por microscopia ótica utilizando-se um microscópio Union modelo Versamat-2.

Nas amostras envelhecidas por diferentes tempos nas temperaturas de 440, 425 e 430⁰C, nas quais poderiam ocorrer efeitos mútuos de recristalização e precipitação foram caracterizadas por microscopia eletrônica. Estas amostras foram retiradas do material analisado previamente em microscopia ótica. A MEV foi realizada num microscópio Jeol JSM-5900 e MET num microscópio Jeol de 200KV. Neste último equipamento, as

amostras analisadas foram caracterizadas por imagens obtidas em campo claro e em campo escuro, sendo as fases identificadas por difração de elétrons em áreas selecionadas.

A preparação das amostras para análise por MET consistiu na colagem da amostra sobre um suporte de aço inoxidável, lixando-as até obter a espessura de 0,5 mm. O lixamento foi realizado numa seqüência de lixas com granulometria de 220, 320, 400, 600, 1000 e 4000 grana. Depois de lixada a primeira face, as amostras foram desprendidas do suporte com auxílio de uma lâmina delgada, tomando-se o cuidado para não induzir deformações na liga durante a retirada. Após o desprendimento do suporte, as amostras foram invertidas e coladas do lado oposto para permitir o lixamento numa mesma seqüência de granulometria das lixas, com a finalidade de obter a mesma qualidade de acabamento superficial em ambas as superfícies. Em seguida, as amostras (lâminas finas) foram cortadas na forma de pequenos discos de 3 mm de diâmetro numa microperfuradora (Disc Punch). Estes pequenos discos foram obtidos por cisalhamento, sem danificar ou deformar a parte central dos mesmos. Os discos tiveram sua espessura reduzida a aproximadamente 0,1 mm e foi produzido um furo central com utilização de uma célula de duplo jato, em torno do qual foram realizadas as observações no microscópio. O eletrólito usado na célula foi uma solução composta de 25% HNO₃ em metanol, mantido a -20° C sob uma tensão de 30 Volts.

3.6.3 Identificação das fases

A identificação das fases das amostras foi realizada por difração de raios-X num difratômetro Siemens D-5000, com radiação Cu-K α de comprimento de onda " λ " igual a 1,54056 Å e varredura de 0,02°/seg.

Os ângulos dos feixes difratados obedecem a lei de Bragg (CULLITY e STOCK, 2001) segundo a Equação 7:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (7)$$

onde:

$n = 1, 2, 3, \dots$ múltiplo inteiro do comprimento de onda;

λ = comprimento de onda em Å;

d = distância interplanar em Å;

θ = ângulo de Bragg.

Como cada fase no material cristalino tem seu ângulo de Bragg característico, é possível identificá-las com a ajuda de suas reflexões. Com os ângulos obtidos nos ensaios de difração identificou-se nas cartas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) as fases correspondentes e os respectivos índices de seus planos. Os parâmetros de rede foram calculados com ajuda das Equações 8, 9 e 10 que levam em conta a simetria do espaço recíproco de cada cristal:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (8)$$

para estrutura cúbica;

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (9)$$

para estrutura ortorrômbica; e

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (10)$$

para estrutura hexagonal.

Sendo h , k , l , os índices dos planos e d a distância interplanar onde as fases presentes são difratadas. Os índices a , b e c , são os parâmetros de rede das respectivas estruturas.

Neste ensaio os feixes difratados indicam que: a relativa uniformidade na base dos picos revela um certo nível de estabilidade estrutural; amostras deformadas apresentam os picos com um certo astigmatismo, ou desvio em relação às bases, e mais largos em relação às estruturas sem deformação (CULLITY e STOCK, 2002; PADILHA e SICILIANO JÚNIOR, 1996); a elevação nos picos indica processo de precipitação, enquanto a diminuição pressupõe solubilização; a correção no astigmatismo sugere recuperação ou recristalização.

3.7. Ensaio de dureza

A avaliação das propriedades mecânicas foi realizada por medições de dureza. Foram medidas as durezas em amostras preparadas metalograficamente com superfície polida com lixa de grana 4000. Um durômetro WPO foi utilizado para determinar a dureza das amostras. Empregou-se o método Vickers com carga de 5 kg e tempo de penetração de 20 segundos. A dureza obtida, expressa em Kg/mm^2 , foi a média entre sete medições realizadas em cada amostra, como previsto no procedimento da norma ASTM E-92 (1987).

O método de dureza Vickers se baseia na penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada com uma carga na superfície da amostra (SOUZA, 1989; CALLISTER Jr, 2001). O valor da dureza é a relação entre o valor da carga e a área da seção deixada pela impressão de um penetrador de base quadrada na superfície da amostra (Equação 11). O valor médio entre as duas diagonais (D) é utilizado para obter a dureza Vickers. Uma vez que o diamante é um material praticamente indeformável, o valor da área da seção projetada na amostra será constante e a carga (Q) é a variante do método, por isso o valor da carga deve ser sempre mencionado. Valores altos de dureza correspondem a dificuldade de penetração do diamante na superfície da amostra,

conseqüentemente, valores baixos correspondem a facilidade de penetração. A propriedade dureza é muito freqüentemente relacionada às propriedades obtidas em ensaios de tração como limite de resistência, escoamento e ductilidade, havendo até mesmo uma relação empírica entre elas bastante utilizada na prática (SOUZA, 1989). Como o limite de resistência varia na mesma direção e a ductilidade em direção inversa da dureza, é possível se ter uma idéia quantitativa de suas variações.

$$HV = 1,854 \frac{Q}{D^2} \quad (11)$$

Empregou-se a mesma amostra utilizada nas técnicas de dureza, difração de raios-X e microscopias ótica e eletrônica a fim de melhor caracterizá-las. Esta medida visa relacionar as observações microestruturais com as propriedades nos diversos domínios das transformações de fases.

3.8. Cinética empírica

As modificações nas propriedades em decorrência das transformações de fases nas diversas condições de tratamentos térmicos foram relacionadas através da Equação 1

$$(\% FT = Y = \left[1 - \left(\frac{P_0 - P}{P_0} \right) \right] 100).$$

Através desta equação foi realizada uma relação

biunívoca entre a modificação na propriedade medida e a fração transformada (FERREIRA, 2002).

No caso da precipitação, sendo a dureza uma propriedade que varia na mesma direção da precipitação, então não se utiliza o fator de correção (subtração de “1”) na equação 1. O valor da máxima fração transformada (100%) corresponde ao valor máximo da dureza e o valor de mínima fração transformada (0%) corresponde ao menor valor da dureza.

As modificações introduzidas pelas transformações de fases foram avaliadas pelo emprego do modelo de Johnson-Mehl-Avrami (J-M-A) – Equação 2 ($Y = 1 - \exp[-(Kt)^n]$).

Foi também empregada a Equação 4 ($\Delta HV = (Kt)^n$) proposta por FLOREEN e DECKER (1962) para verificar o ajuste dos dados.

Os valores de “K” e “n” segundo os modelos de J-M-A e F-D foram extraídos a partir das retas obtidas na linearização das equações 2 e 4, respectivamente. As equações representativas das curvas linearizadas foram do tipo $Y = A + Bx$, onde $A = n \ln(K)$, $n = B$ e $X = \ln(t)$. O índice “n” representa a inclinação e $n \ln(K)$ é representada pela interseção da reta com o eixo das ordenadas.

Empregou-se como parâmetro de avaliação de ajuste dos dados aos modelos de Johnson-Mehl-Avrami (Equação 2) e Floreen e Decker (Equação 4), o fator de correlação “R” entre os eixos x-y das respectivas equações.

A avaliação dos dados experimentais (valores de dureza) segundo os modelos de J-M-A e F-D foram feitas através da simulação de dados (cálculo dos valores de dureza) nas respectivas equações fazendo-se comparação, entre os valores medidos e os calculados (obtidos), através do cálculo dos erros relativos percentuais dos valores calculados ou obtidos em relação aos valores medidos segundo a Equação 12.

$$e\% = \frac{H_{md} - H_{ob}}{H_{md}} \quad (12)$$

sendo H_{md} = o valor de dureza medido; H_{ob} = o valor de dureza calculada ou obtido, segundo o modelo empírico considerado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Processo de obtenção das ligas

Durante a elaboração das ligas objetos deste estudo, foram identificados alguns parâmetros que viabilizaram a manipulação sem comprometimento da resistência estrutural. Modificações microestruturais como o refino termomecânico dos grãos foi produzido durante a laminação a 750⁰C. A laminação a quente seguida de têmpera possibilitaram a melhoria na trabalhabilidade a frio. A deformação de 5% a frio da espessura por passe favoreceu o alongamento preferencial dos grãos durante laminação. Durante as etapas de laminação a frio, mesmo com redução de 5% da espessura por passe, numerosas microfissuras superficiais apareceram, após alguns passes, iniciando-se com diferentes reduções, dependendo de cada material. Na liga Cu-14Al-4Ni-0,25Ti-0,05B as microfissuras apareceram inicialmente com grau de deformação de 18%; para a liga Cu-12Al-4Ni a partir de 20%; e para a liga Cu-12Al-4Ni-3Mn a partir de 25%. Em função destes resultados optou-se por limitar a deformação a frio em 15% da espessura para as três ligas.

4.2. Composições químicas

As análises semi-quantitativas realizadas em fluorescência de raios-X dos materiais estudados, no estado homogeneizado, estão indicadas na Tabela 1. Nela pode-se ver pequenas variações nas composições obtidas em relação as composições nominais.

Tabela 1 – Composições químicas dos materiais estudados.

Materiais	Elementos químicos (% em peso)					
	Cu	Al	Ni	Mn	Ti	B
Cu-Al-Ni	balanço	12,3	4,26	---	---	---
Cu-Al-Ni-Mn	balanço	12,0	4,03	2,74	---	---
Cu-Al-Ni-Ti-B	balanço	14,48	4,11	---	0,22	0,04

4.3. Condição inicial da microestrutura

A microestrutura inicial das ligas estudadas, como mostra a Figura 15 (A), (B) e (C) após homogeneização e solubilização (betatização), apresenta fase martensita, condição necessária para apresentarem o efeito memória de forma (EMF). Uma avaliação dos tamanhos de grão, indicada na Tabela 2, mostra que as dimensões médias para os diferentes materiais estudados encontram correspondência com as pesquisas realizadas por LI e ZHOU (1997). Estes pesquisadores observaram em ligas do sistema Cu-Al-Ni grãos variando entre 1 a 3 μm para liga no estado betatizado obtida por processo de fusão por indução em condições semelhantes as nossas. A partir da Tabela 2, pode ser verificado que a adição de Mn e Ti-B pode atenuar o crescimento de grão de ligas do sistema Cu-Al-Ni.

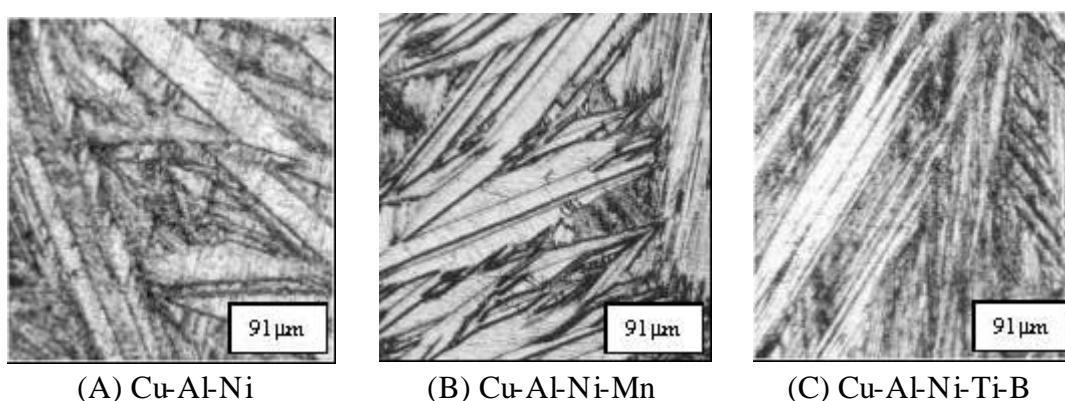


Figura 15 – Microestruturas das amostras no estado betatizado.

A Tabela 2 mostra a influência dos elementos de adição sobre os tamanhos de grão médios das ligas no estado betatizado. Observa-se que o tamanho médio de grão diminuiu à medida que foram adicionados os elementos de liga Mn ou Ti-B, sendo este último mais eficaz como refinador. Os tamanhos de grãos tiveram seus valores diminuídos em torno de 24% pela introdução do Mn e em cerca de 45% pela introdução do Ti-B.

Tabela 2 – Tamanhos de grão médios das ligas estudadas (mm).

Cu-Al-Ni	Cu-Al-Ni-Mn	Cu-Al-Ni-Ti-B
2,69	2,04	1,47

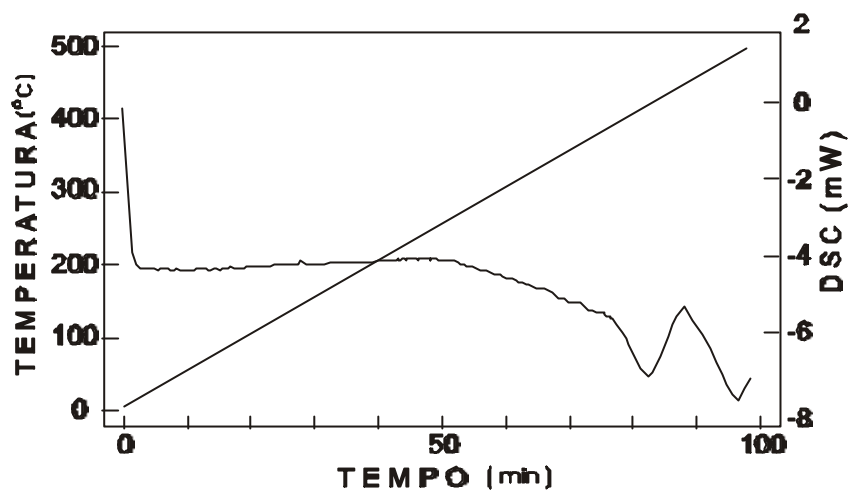
4.4. Caracterização da liga Cu-Al-Ni

4.4.1. Análise térmica

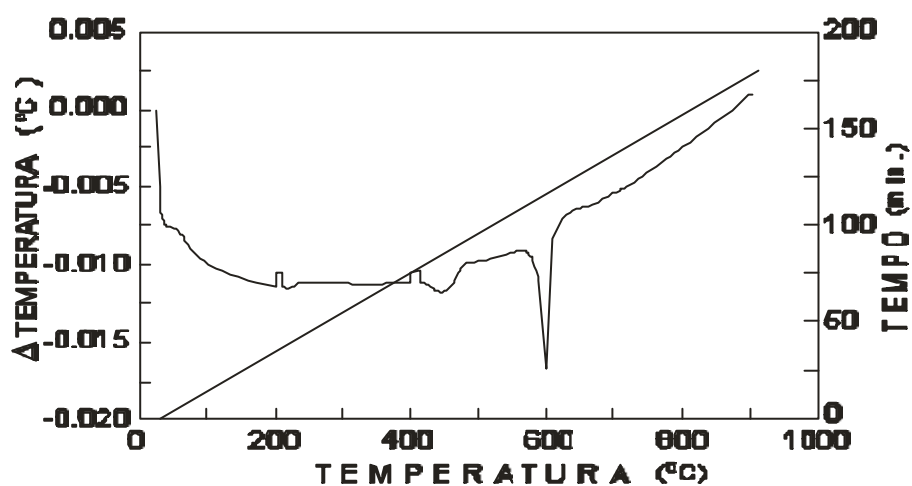
Os resultados das análises por calorimetria diferencial de varredura (DSC) são apresentados na Figura 16. A Figura 16 (A) apresenta a curva de calorimetria para as amostras com diferentes reduções na espessura a frio. Estes ensaios foram realizados em equipamento Shimadzu onde a temperatura de aquecimento máximo chega a 500⁰C. A Figura 16 (B) mostra a curva da análise térmica diferencial (DTA) para uma amostra com 15% de deformação a frio realizado em equipamento TA Instruments, onde a temperatura de aquecimento chega a 920⁰C. Amostras da liga Cu-Al-Ni, com diferentes espessuras, cujas reduções foram produzidas por deformação a frio e estão indicadas na Tabela 3, não apresentaram diferenças significativas nos domínios de transformação nas várias amostras analisadas.

As curvas calorimétricas por DSC indicados na Figura 16 (A), típico das amostras deformadas com diferentes reduções na espessura a frio e aquecidas até 500⁰C, são observados picos endotérmicos, um seguido imediatamente após o outro. Estes picos sugerem que transformações de fases seguidas e / ou superpostas ocorrem em temperaturas

distintas com pequenas variações em função da condição de deformação. A Tabela 3 indica os parâmetros tempos e temperaturas de picos obtidos em DSC em função da redução na espessura para a liga Cu-Al-Ni. Nela pode-se constatar que pequena variação na redução de espessura tem pouca influência sobre as temperaturas de pico. O emprego de diferentes reduções na espessura teve como objetivo verificar a influência da deformação sobre o domínio das transformações de fases. A Figura 16 (B), ilustrativa de ensaios em amostra deformada de 15% a frio e aquecidas até 920⁰C, e a Tabela 4 indicam as correspondentes temperaturas de picos exotérmicos e endotérmicos observados. A realização de análise térmica em equipamentos de diferentes características mostra que são extraídas informações que se complementam.



(A)



(B)

Figura 16 – Gráficos típicos das análises térmicas de amostras das ligas estudadas. (A) Amostras deformadas com diferentes graus de deformação a frio e aquecidas até 500⁰C em DSC. Este gráfico, especificamente, refere-se à amostra deformada 10% a frio para liga Cu-Al-Ni; (B) amostras deformadas de 15% a frio e aquecidas até 920⁰C em DTA

Tabela 3 – Temperaturas e tempos no primeiro pico endotérmico observado em DSC indicado na Figura 16 (A) para o material Cu-Al-Ni.

Item	Valores						Valores médios	Valor Considerado
	5	12	16	20	22	32		
GD(%)	5	12	16	20	22	32	---	---
T(°C)	455	455	433	443	455	445	441	440
t(min.)	89	89	85	87	89	88	88	---

Sendo GD=grau de deformação; T=temperatura; t=tempo.

Tabela 4 – Temperaturas das transformações de fases extraídas de análises térmicas indicadas na Figura 16 (B).

Material	Temperaturas de pico de transformação de fase (°C)	
	Endotérmica	
	recristalização / precipitação	betatização
Cu-Al-Ni	440	600

Observa-se no material Cu-Al-Ni, como indicado na Figura 16 (B), dois pequenos picos exotérmicos, o primeiro a 210°C e o segundo a 415°C que, como sugere GONZALEZ (2002) podem ser associados a transformação de fase do tipo ordem-desordem. Próximo a 440 e 600°C ocorrem outros dois picos, estes de natureza endotérmica. A 440°C nota-se uma certa perturbação no início do pico endotérmico e o pico endotérmico mais pronunciado. A perturbação observada no início deste pico sugere a superposição de fenômenos de recristalização e precipitação, conforme será confirmado adiante por outras técnicas. Um pico endotérmico bastante pronunciado é observado a 600°C em equipamento com aquecimento até 920°C. Este pico foi associado a transformação eutetóide reversa ($\alpha + \beta$) em β , estando em acordo com estudos de SINGH et al. (1985) e RECARTE et al. (1996) ao estudarem a transformação de fase numa liga Cu-Al-Ni.

Em nossos experimentos constatamos que nos ensaios realizados no equipamento com aquecimento até 500°C, foi possível detectar em análise térmica, os

picos em torno de 440⁰C, mostrados na Figura 16 (A). Estes mesmos picos não foram expressivos em ensaios realizados no equipamento com aquecimento até 920⁰C. A superposição dos dois efeitos, um endotérmico sugerindo precipitação e o outro exotérmico sugerindo recristalização tornam menos influentes os acidentes sobre a curva devido a estes efeitos observados neste equipamento. Apesar da maior sensibilidade do equipamento com aquecimento até 500⁰C e os resultados experimentais observados, indicados na Tabela 3 para o equipamento Shimadzu, mostram que o valor médio (441⁰C) deste pico de transformação é praticamente idêntico ao valor médio (440⁰C) obtido no outro equipamento.

4.4.2. Difração de raios-X

A liga Cu-Al-Ni, depois de solubilizada (betatizada) e resfriada bruscamente apresenta fase martensítica ortorrômbica cujos valores médios dos parâmetros são mostrados na Tabela 5. Os valores dos parâmetros de rede estão de acordo com os resultados de RECARTE et al. (1996) e PELOSIN e RIVIÈRE (1998). Estes autores identificaram que esta liga apresenta uma martensita com seqüência de empilhamento 18R. Os valores médios dos parâmetros de rede para as fases α , β , γ_2 e NiAl das ligas envelhecidas em diferentes temperaturas são indicados na Tabela 5. Os valores dos parâmetros de rede considerados foram medidos a partir de envelhecimento em diferentes temperaturas devido a inexistência de um número representativo de picos que permitissem medi-los em todas as condições (tempos de envelhecimento para uma mesma temperatura), impedindo assim uma análise sistemática dos dados.

Tabela 5 – Parâmetros de rede das estruturas betatizada e envelhecidas.

Material	Parâmetros de rede (nm)						
	martensita - β_1'			α	β	γ_2	NiAl
	a	b	c	a	a	a	a
Cu-Al-Ni	0,442	0,528	3,716	0,364	0,598	0,856	0,288

Observa-se na Tabela 5, uma certa coerência cristalográfica entre as fases γ_2 e NiAl na liga Cu-Al-Ni. O parâmetro de rede da fase γ_2 (0,856) é cerca de três vezes maior que o parâmetro de rede “a” da fase NiAl (0,288). O parâmetro de rede da fase β (0,598) tem cerca de duas vezes este mesmo parâmetro da fase NiAl (0,288). Estas constatações foram confirmadas e serão mostradas adiante em observações por microscopia eletrônica de transmissão (MET), onde foi observado a partir de uma relação de orientação coincidente entre planos e direções cristalográficas entre estas três fases.

Os difratogramas das amostras desta liga estão mostrados nas Figuras de 17 a 22, nas seguintes condições Figura 17: amostra betatizada seguido de deformação a frio; amostra solubilizada (betatizada); e amostra betatizada e tratada termicamente a 600^oC por 120 min.; Figuras 18 a 22, amostras tratadas termicamente nas temperaturas de 380, 440, 585, 600 e 700^oC, respectivamente. Os tempos de envelhecimento variaram entre 1 e 180 min.

Os difratogramas realizados na liga estudada indicam, como mostrado na Figuras de 17 a 22, a presença da martensita β_1' de ordenamento 18R. A fase β_1' foi identificada através dos planos (202), (0018), (208), (1210) e (2010). A Fase α também se fez presente através dos planos (200), (220) e (422) e se justifica pelo fato da temperatura β -transus $T_{\text{transus}} > 600^{\circ}\text{C}$ não ter sido ultrapassada durante o tratamento. SEGUÍ et al., (1999), estudando liga Cu-12Al-5Ni-Ti verificaram o crescimento de finos precipitados de γ_2 durante envelhecimento na temperatura de 350^oC, tendo também constatado a presença de γ_2 na condição de laminado a quente onde os tratamentos foram realizados em temperaturas mais elevadas. O início do processo de precipitação de γ_2 , segundo PICORNELL et al. (1997), é significativo para elevar a temperatura de transformação M_s . POTAPOV (1994) verificou que a microestrutura inicial dos materiais para corresponder a 100% do efeito memória de forma (EMF) deve apresentar microestrutura totalmente martensita. O emprego de taxas de resfriamento mais elevadas após processamento

termomecânico parece, neste caso, ser recomendada a fim de impedir a precipitação de fases indesejáveis durante o resfriamento lento.

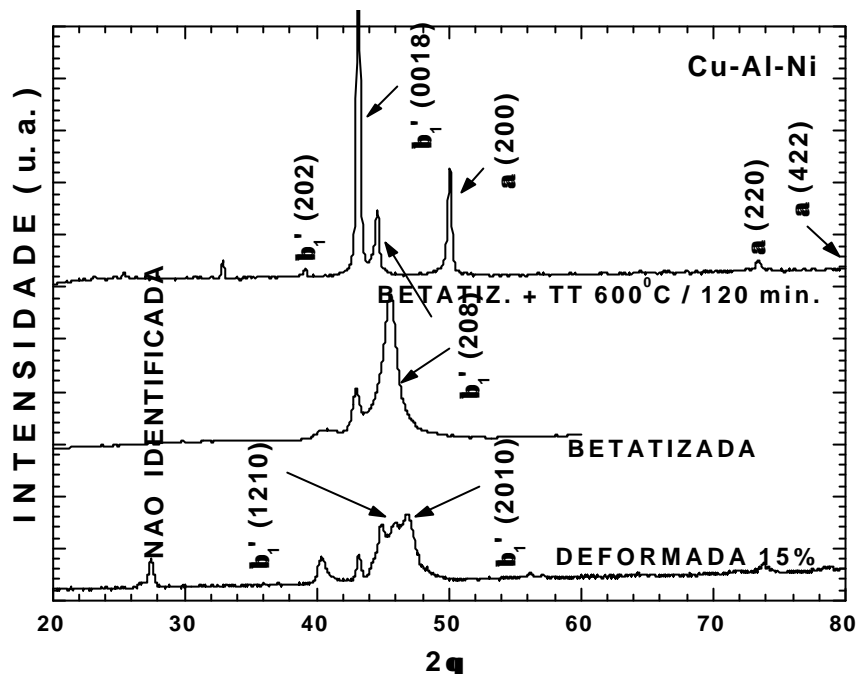


Figura 17 – Difratomogramas de raios-X das amostras de Cu-Al-Ni para diferentes condições de tratamentos termomecânicos.

Para o tratamento na temperatura de 380⁰C, as bases dos picos difratados da martensita β_1' (202), (0018), (128), (208), (1210) e (2010), indicados na Figura 18, mostram-se mais largas indicando aumento do processo difusional. Para PELOSIN e RIVIÈRE (1998) a fase γ_2 só precipita para temperaturas de envelhecimentos superiores a 350⁰C. A precipitação da fase α é observada segundo o pico (220) com baixa intensidade. Este pico vai sendo levemente deslocado para a direita (aumento de 2θ), conseqüentemente diminuindo a distância entre os planos “d” e do parâmetro de rede. Infelizmente o cálculo destes parâmetros não foi possível para diferentes tempos ao longo do envelhecimento devido ao efeito difusional intenso a baixa temperatura, após a reversão da martensita. ZÁRUBOVÁ et al. (1997) observaram na liga Cu-12Al-4Ni os primeiros precipitados coerentes de γ_2 a 200⁰C e com 30 min. de exposição. Porém, a 275⁰C eles não são mais coerentes e medem cerca de 100 nm. SEGUÍ et al (1999) estudando o mesmo material,

identificou γ_2 a partir de 350°C no mesmo tempo observado por ZÁRUBOVÁ et al. (1997). Observa-se na Figura 18, que a 380°C não temos a presença de γ_2 ou NiAl. Embora os trabalhos de ZÁRUBOVÁ et al (1997) e SEGUÍ et al (1999) revelem a presença das fases γ_2 e NiAl. Para neste tempo de envelhecimento, o intenso processo difusivo sugerido pelas bases dos picos, indicam, de acordo com a teoria clássica das transformações de fases, que a esta temperatura a energia livre não é suficiente para realização da decomposição $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2 + \text{NiAl}$. Neste caso, o domínio da precipitação de γ_2 e NiAl deve ter temperatura mais elevada.

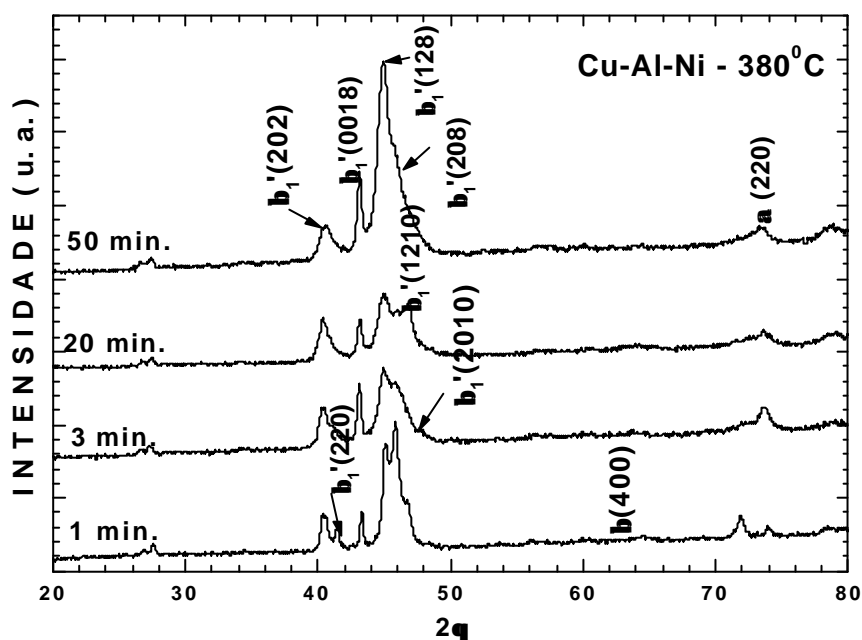


Figura 18 – Difratomogramas de raios-X das amostras de Cu-Al-Ni tratadas em diferentes tempos a 380°C sob mesmas condições termomecânicas.

Nos difratogramas das amostras tratadas a 440°C , indicados na Figura 19, além da fase β_1' (202), (0018), (1210) e (2010), aparecem as fases α com os picos (200), (220), (311) e (222); γ_2 com os picos (211), (444) e (721) e NiAl com os picos (100) e (200). Apesar da precipitação de fases estáveis no presente estudo, a fase matriz β modifica-se quimicamente, sendo ainda capaz de transformar-se em martensita após resfriamento brusco. A Figura 19 mostra a evolução competitiva durante o processo de precipitação das citadas fases. Outra constatação que pode ser feita é a pequena

modificação nos parâmetros da martensita ortorrômbica. À medida que o tempo de envelhecimento aumenta, os picos da martensita deslocam-se levemente para esquerda, indicando aumento do parâmetro. A sequência de tratamentos realizados entre 3 e 80 min. parece indicar que um outro tipo de martensita ortorrômbica não-ordenada é formado. PELOSIN e RIVIÈRE (1998) observaram que a transição no estado de ordenamento da martensita não afeta as propriedades elásticas e elétricas, enquanto que a precipitação e a decomposição de partículas de γ_2 estão associadas a um drástico decaimento nestas propriedades. Entretanto, estudos posteriores com microscopia de alta resolução (high resolution transmission electron microscopy - HRTEM) são necessários para a comprovação do desordenamento da martensita. De acordo com a Figura 19, as fases γ_2 ou NiAl só começaram a precipitar a partir de 440^oC. É preciso considerar que no presente estudo foi utilizada difração de raios-X (câmara de Debye Scherrer) que não permite identificar constituintes (fases) com frações transformadas inferiores a 5%. Nesta temperatura, o aumento do processo difusivo, parece favorecer a nucleação das fases γ_2 e NiAl.

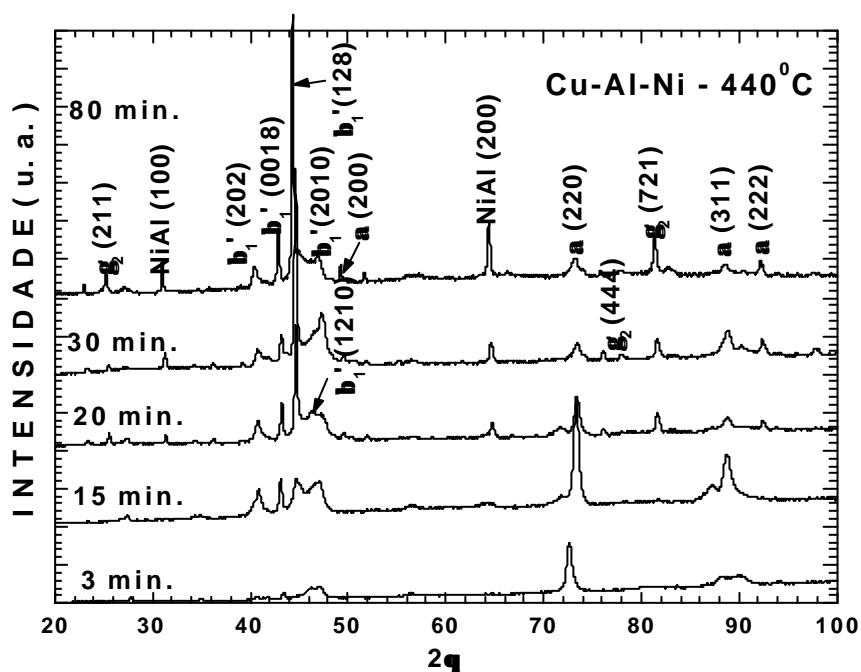


Figura 19 – Difratomogramas de raios-X das amostras de Cu-Al-Ni tratadas em diferentes tempos a 440^oC sob mesmas condições termomecânicas.

Para temperaturas de tratamento térmico de 585⁰C os picos difratados da fase β_1' (122), (202), (0018), (128) e (1210), indicados na Figura 20, se apresentam melhor definidos sugerindo que a fase β não transformada se apresenta com composição química favorável a formação da martensita. As fases frágeis ainda aparecem, desta vez a fase γ_2 se faz presente através dos planos (211), (300), (321), (422), (622) e (550) e a fase NiAl através do plano (200). O tratamento realizado a 585⁰C (Figura 20), indica que os resultados são semelhantes ao tratamento anterior. Entretanto, os picos relativos a fase α tornam-se mais intensos com o aumento do tempo de tratamento. As intensidades dos picos das demais fases permanecem inalteradas. Este resultado se justifica pelo fato da temperatura do tratamento estar no limite superior dos domínios de estabilidade destas fases, evidenciando a dificuldade para a precipitação.

Esta mesma tendência é observada para tratamentos a 600⁰C, como mostra a Figura 21. Entretanto, os picos das fases γ_2 e NiAl começam a se intensificar. Para MORAWIEC e GIGLA (1996) e LELATKO e MORAWIEC (1996) é nesta temperatura que a fase α começa a se dissolver. As bases dos picos mostram-se mais largas que a 585⁰C sugerindo intenso processo difusivo. As fases β_1' (0018), (128), α (200), (311) e (222), γ_2 (211), (300), (222), (422) e (444) e NiAl (200) e (210) apresentam-se com picos bem definidos.

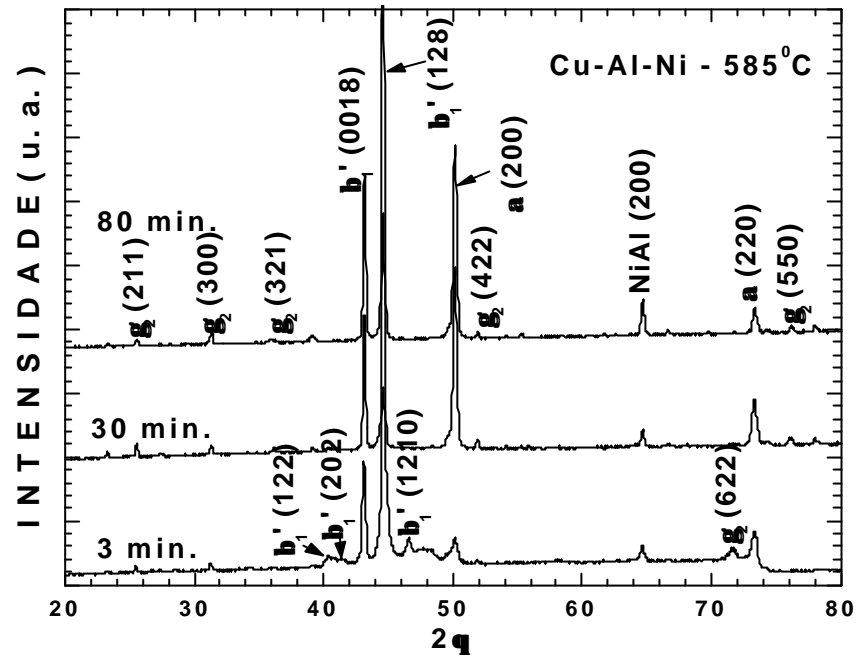


Figura 20 – Difratoformas de raios-X das amostras de Cu-Al-Ni tratadas em diferentes tempos a 585^oC sob mesmas condições termomecânicas.

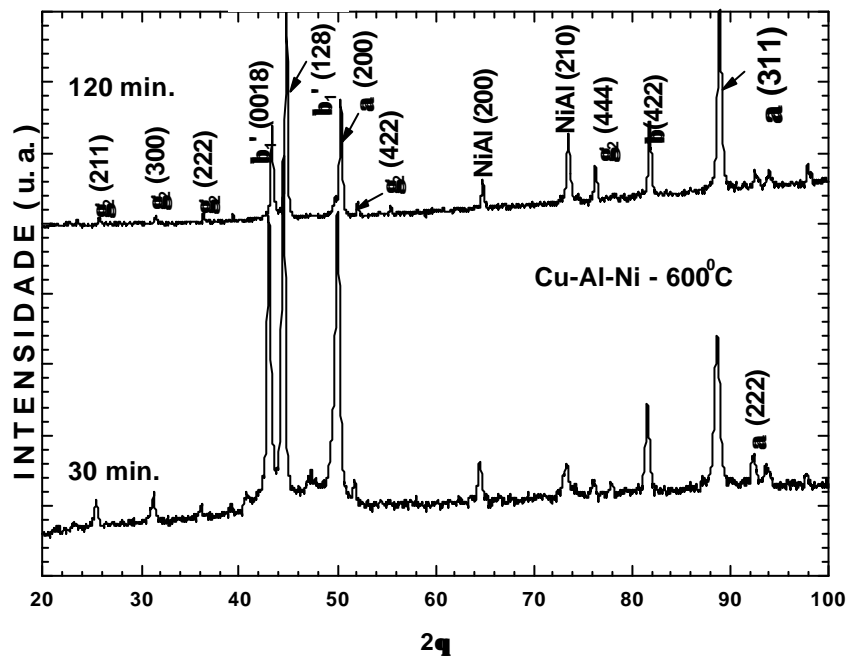


Figura 21 – Difratoformas de raios-X das amostras de Cu-Al-Ni tratadas em diferentes tempos a 600^oC sob mesmas condições termomecânicas.

Para o tratamento realizado a 700°C , os difratogramas apresentados na Figura 22, mostram que as fases α , γ_2 e NiAl vão se dissolvendo à medida em que o tempo de tratamento aumenta. Nesta temperatura, o processo de dissolução das fases γ_2 e NiAl é evidenciado através da diminuição das intensidades dos picos difratados. A 700°C os picos da fase β_1' perdem definição e os picos de γ_2 e NiAl começam a diminuir, porém ainda encontram-se presentes após 60 min. de exposição. Isto indica que o tempo não foi suficiente para dissolução ou a taxa de resfriamento não foi eficaz. Para um tempo de tratamento de 180 min. os picos de γ_2 não são observados, indicando terem sido dissolvidos. Após 180 min. a liga está totalmente solubilizada de modo que, depois de resfriada, a estrutura resultante é totalmente martensítica.

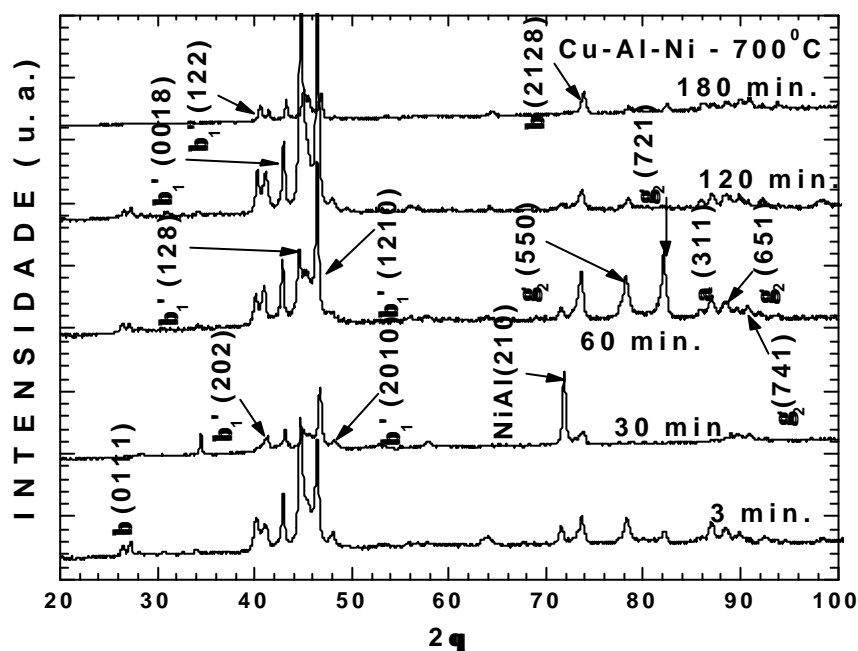


Figura 22 – Difratogramas de raios-X das amostras de Cu-Al-Ni tratadas em diferentes tempos a 700°C sob mesmas condições termomecânicas.

As fases identificadas (α , β , γ_2 e NiAl) e os respectivos valores médios dos parâmetros de rede calculados no âmbito da presente pesquisa encontram-se em acordo com observações de SINGH et al., (1985), PELOSIN e RIVIÈRE (1998), MORRIS e LIPE (1994) e LELATKO e MORAWIEC (1996).

4.4.3. Dureza

A Figura 23 mostra as curvas de dureza (H) para a liga Cu-Al-Ni. Nesta Figura, exceto para a temperatura de 700°C, é observado um significativo incremento no valor desta propriedade durante um intervalo de tempo muito curto. À medida que a temperatura de tratamento é elevada, a dureza diminui, sugerindo a dissolução dos precipitados na matriz.

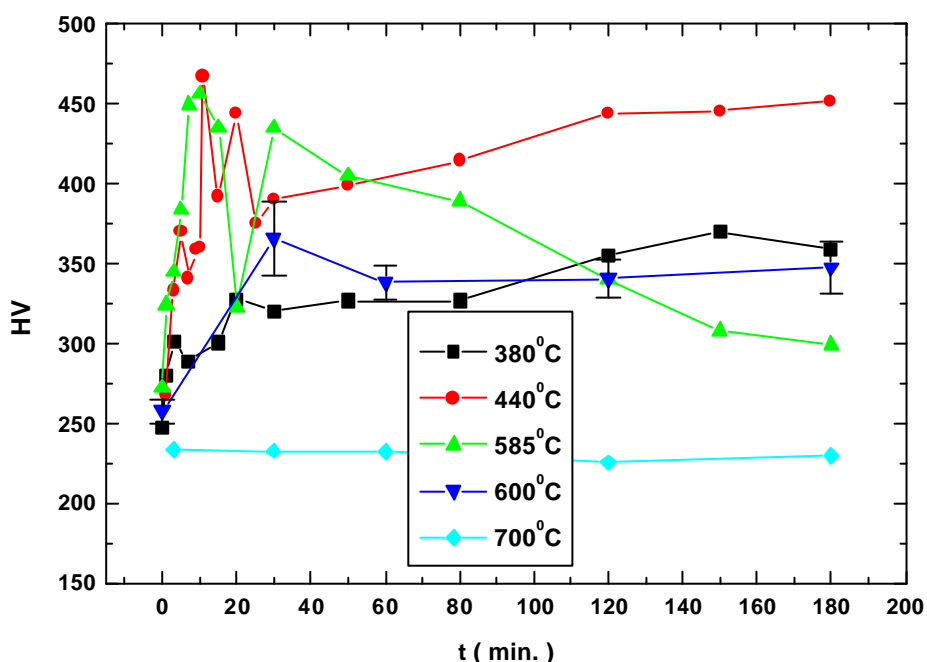


Figura 23 – Variação do comportamento mecânico para amostras da liga Cu-Al-Ni laminadas 15% a frio e envelhecidas sob diversas condições de temperatura e de tempo.

Para temperaturas de tratamento igual e inferiores a 600°C, as curvas indicam que as amostras apresentam uma tendência de comportamento comum com elevação na dureza. É unicamente para a temperatura de 700°C, que se observa maior uniformidade nesta propriedade. A diminuição no valor de dureza nas temperaturas de 585 e 600°C para tempos mais longos está associada a dissolução da fase α , mesmo na presença de γ_2 e NiAl. Estas últimas têm cinética de dissolução mais lenta que a da fase α . Para a temperatura de 585°C, uma acentuada oscilação na propriedade é observada próximo a 20

min. de exposição, não havendo correspondente observação por outra técnica, sugerindo dispersão introduzida pelo método. A 600⁰C esta propriedade cresce e mantém-se estável num patamar intermediário entre os valores extremos verificados para a temperatura de 585⁰C. Para a temperatura de 700⁰C, (Figura 23), observa-se valores baixos e perfil estável na dureza (menor entre todas as temperaturas de tratamento), mesmo com um teor residual de fases frágeis, conforme detectado por difração de raios-X. A baixa fração volumétrica destes precipitados não produz variações significativas na dureza do material.

Na temperatura de 440⁰C observa-se, de modo mais notável logo no início da curva, entre 20 e 30 min. de exposição, uma certa transição no comportamento mecânico com queda seguida de um aumento. Este comportamento, conforme indicado na Tabela 4, está associado ao pico perturbado que aparece no ensaio de DTA, apresentado na Figura 16 (B). Metalurgicamente, este fato, sugere simultaneidade de fenômenos de recristalização e precipitação. Neste caso a superposição de um pico exotérmico devido à recristalização e um pico endotérmico atribuído à precipitação conduziu a uma pequena depressão no início do pico mais pronunciado próximo a 440⁰C. O estado de oscilação nos valores da dureza para tempos próximos a 30 min. de exposição pode ser explicado pelo fato dos teores de precipitados estarem acima do valor de equilíbrio justificado pela alta densidade de defeitos. Após a recristalização, os teores de precipitados voltam ao equilíbrio, estabilizando a dureza. Embora a precipitação continue, o efeito da recristalização sobre as propriedades mecânicas é preponderante neste intervalo de tempo. A presença de fases frágeis, como identificado nos difratogramas mostrados na Figura 19, está associada à cinética de envelhecimento. Estas fases atuam como promotoras do endurecimento durante o envelhecimento e a descontinuidade observada na cinética de endurecimento só pode ser justificada pela simultaneidade de ocorrência da recristalização e da precipitação das fases γ_2 e NiAl.

O material deformado, quando envelhecido a temperaturas próximas aos domínios de transformação, tendem a apresentar uma precipitação mais intensa (por exemplo, à 585⁰C) com frações volumétricas que às vezes superam o teor de equilíbrio (HORNBOGEN, 1970). Quando a temperatura de recristalização é igual ou um pouco

inferior às temperaturas de tratamento (envelhecimento) a simultaneidade dos efeitos é observada. A obediência a este comportamento é bastante influenciada pela composição química; pureza; modo e intensidade da deformação; quantidade, tamanho, morfologia, fração volumétrica e distanciamento entre partículas de precipitados presentes (HORNBOGEN e KÖSTER, 1978). O grande número de variáveis envolvidas justifica a complexidade destes efeitos (KÖSTER, 1974).

4.4.4. Microscopia ótica

A evolução microestrutural da liga Cu-Al-Ni foi analisada inicialmente por microscopia ótica (MO). A Figura 24 (A) mostra a microestrutura da liga betatizada. Nesta condição, o material encontra-se totalmente na fase martensítica β_1' , com morfologia lenticular com algumas maclas internas. De acordo com RECARTE et al. (1999a) e PELOSIN e RIVIÈRE (1998), este tipo de martensita é ordenada com seqüência de empilhamento 18R.

A liga envelhecida nas temperaturas de 380 e 440⁰C (Figuras 24 (B) e (C), respectivamente), revela uma martensita morfologicamente modificada associada à precipitação da fase α intragranular com baixa fração transformada. A morfologia diferente da martensita pode ser justificada pelas modificações químicas da matriz β ocasionado pela precipitação da fase α nas respectivas temperaturas de envelhecimento.

Os tratamentos realizados a 585 e 600⁰C (Figuras 24 (D) e (E)) revelam, além da fase α , um fino precipitado que poderia ser associado as fases γ_2 e NiAl. Entretanto, não é possível distinguir estas fases por microscopia ótica. Para RECARTE et al. (1999) e PELOSIN e RIVIÈRE (1998) estas dificuldades existem mesmo em análise pelo emprego de microscopia eletrônica.

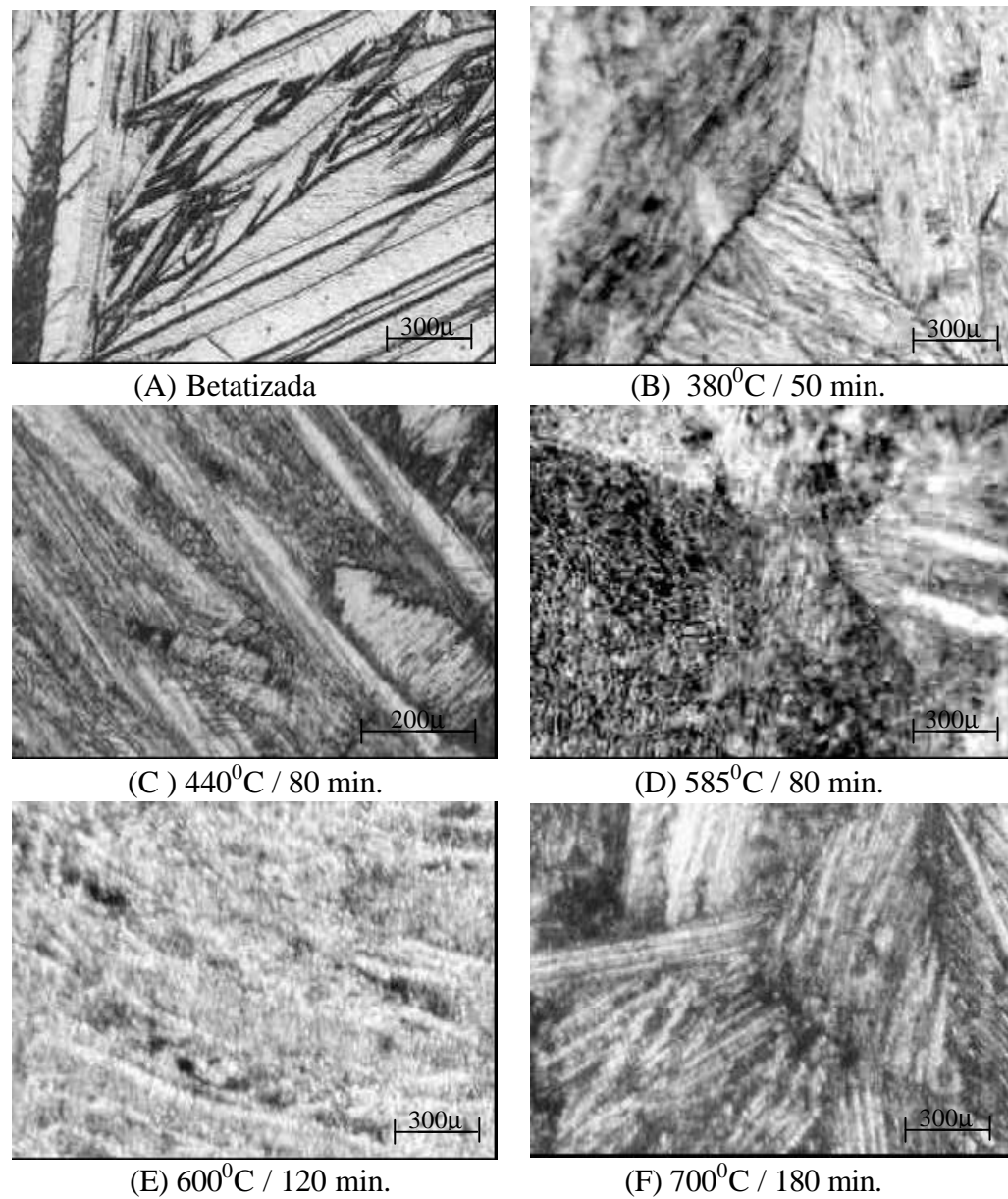


Figura 24 – Microscopia ótica das amostras da liga Cu-Al-Ni envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos.

O tratamento realizado a 700⁰C por 180 min. revela uma microestrutura morfológicamente semelhante a uma bainita inferior. Entretanto, baseado nos difratogramas de raios-X (Figura 22), a fase lamelar foi associada à fase martensítica β_1 e o fino precipitado às fases γ_2 e NiAl. Apesar do longo tempo de solubilização, estas fases

que precipitaram durante o processo termomecânico (transformação induzida por deformação) não se dissolveram devido à baixa difusividade que têm na matriz.

A evolução microestrutural observada na microscopia ótica, onde efeitos mútuos de recristalização e precipitação foram observados, é mostrada na Figura 25 para amostras envelhecidas a 440°C . As microestruturas indicam uma grande mudança microestrutural para os tempos de 5, 25 e 120 min. Estas condições estão indicadas nas Figuras 25 (A), (B) e (C), respectivamente. Na Figura 25 (A), observamos a forte precipitação de morfologia não definida que pode ser associada às fases γ_2 e NiAl em fina dispersão associadas à fase α que se apresenta com formato lamelar para este tempo de tratamento. Esta precipitação justifica a elevação rápida da dureza nos instantes iniciais do envelhecimento. Na Figura 25 (B) são observadas as fases β_1' e α acicular. As fases γ_2 e NiAl não foram identificadas nestas condições de observação. Na Figura 25 (C) encontramos a fase β_1' em menor fração que em 25 (B) e maior presença de α acicular. Traços de fases com morfologia não definidas são observados podendo ser associadas as fases γ_2 e NiAl.

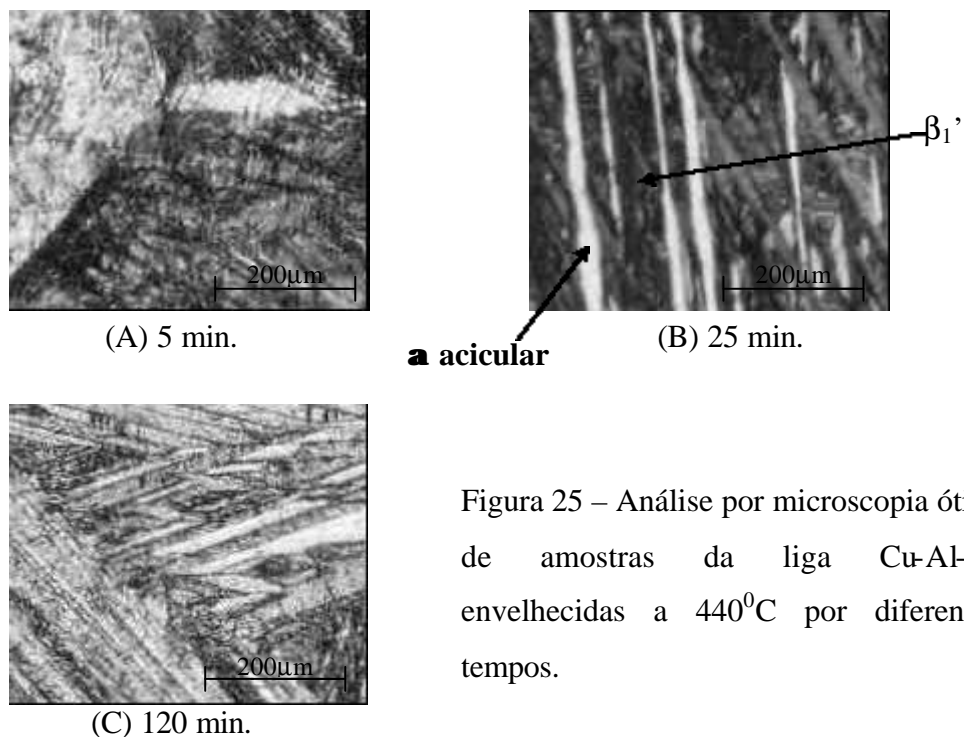
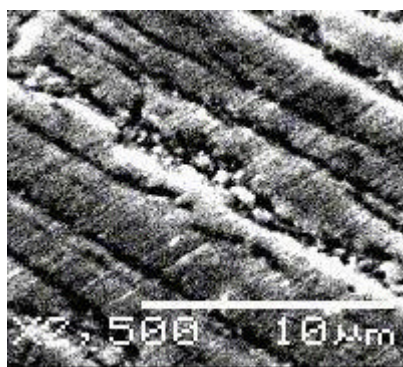


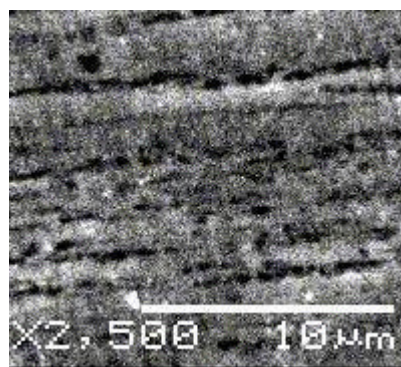
Figura 25 – Análise por microscopia ótica de amostras da liga Cu-Al-Ni envelhecidas a 440°C por diferentes tempos.

4.4.5. Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão

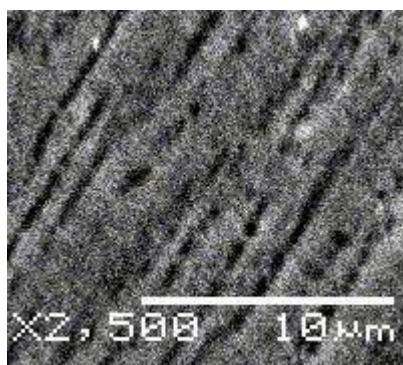
As Figuras 26 (A), (B), (C) e (D) mostram as micrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras envelhecidas a 440°C durante 5, 25, 30 e 80 min., respectivamente. As micrografias indicadas nestas Figuras apresentam textura, que vai diminuindo com o tempo de exposição a esta temperatura. Nestas Figuras, é nítida o efeito de textura mostrando que até o tempo de 5 min. a recristalização ainda não foi iniciada. Este efeito vai se desfazendo com o tempo de envelhecimento revelando o processo de recristalização. Para o tempo de 80 min. verifica-se que o material foi totalmente recristalizado.



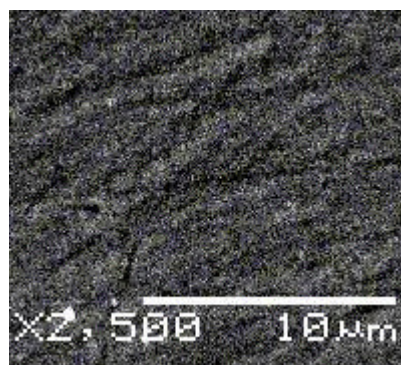
(A) 5 min.



(B) 25 min.



(C) 30 min.



(D) 80 min.

Figura 26 – Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras da liga Cu-Al-Ni envelhecidas a 440°C por diferentes tempos.

A análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras observadas na Figura 27 mostra já para 5 min. de exposição a 440⁰C, Figuras 27 (A) e (B), a presença de martensita β_1' e precipitados do tipo γ_2 e NiAl. Com 25 min. de envelhecimento, Figura 27 (C) pode ser visto por difração de elétrons, indicada na Figura 28, coincidência entre as arestas dos cubos das fases γ_2 e NiAl, havendo uma relação de coerência cristalográfica com a matriz que é confirmada pelas dimensões dos parâmetros de rede como indicado na Tabela 5. Na Figura 28 (A) e (B) é verificada a seguinte relação de orientação entre as fases β , γ_2 e NiAl. $\langle 111 \rangle_{\text{NiAl}} // \langle 111 \rangle_{\beta} // \langle 111 \rangle_{\gamma_2}$ e $\{110\}_{\text{NiAl}} // \{220\}_{\beta} // \{330\}_{\gamma_2}$. Segundo SINGH et al. (1985) a fase NiAl precipita da fase γ_2 na interface com a matriz, sendo por isso, possível a difração simultânea destas fases com a matriz. Na Tabela 5 verifica-se que o parâmetro de rede da estrutura cristalina cúbica da fase γ_2 (0,856 nm) é cerca de 3 vezes maior que o parâmetro de rede da fase cristalina cúbica NiAl (0,288 nm). Para tempos de envelhecimento até 30 min., mostrados na Figura 27 (D) a fase γ_2 vai aumentando em tamanho e para 80 min. (Figura 27 (E)), ocorre perda de definição, o que sugere um processo de dissolução. Para RECARTE et al (1999) e PELOSIN e RIVIÉRE (1998) não se deve esperar sempre a presença da fase NiAl por técnicas a difração de raios-X ou microscopia de transmissão onde aparece a fase γ_2 em amostra de liga Cu-Al-Ni envelhecidas. A sua ausência às vezes se justifica pela baixa fração volumétrica e também devido a dificuldades em diferenciar a fase γ_2 da fase NiAl.

ZÁRUBOVÁ et al. (1997) revelaram para tempo de envelhecimento de 30 min. a 325⁰C a presença de partículas de γ_2 com morfologia cuboidal medindo 0,5 μm . SINGH et al (1985) constataram ao estudar o envelhecimento nas ligas de Cu-Al-Ni para temperaturas entre 500 e 550⁰C com tempos de envelhecimento inferiores a 30 min. que a fase γ_2 apresenta morfologia globular ou esférica, e para tempos maiores do que 60 min. esta fase apresenta morfologia na forma de blocos retangulares. Nosso trabalho indica com 25 min. de envelhecimento a 440⁰C que a fase γ_2 aparece com dimensão aproximada de 1,5 μm em sua maior extensão, com morfologia globular que vai se tornando lamelar com aumento do tempo de exposição e a fase NiAl permanece globular (Figura 27 (C)).

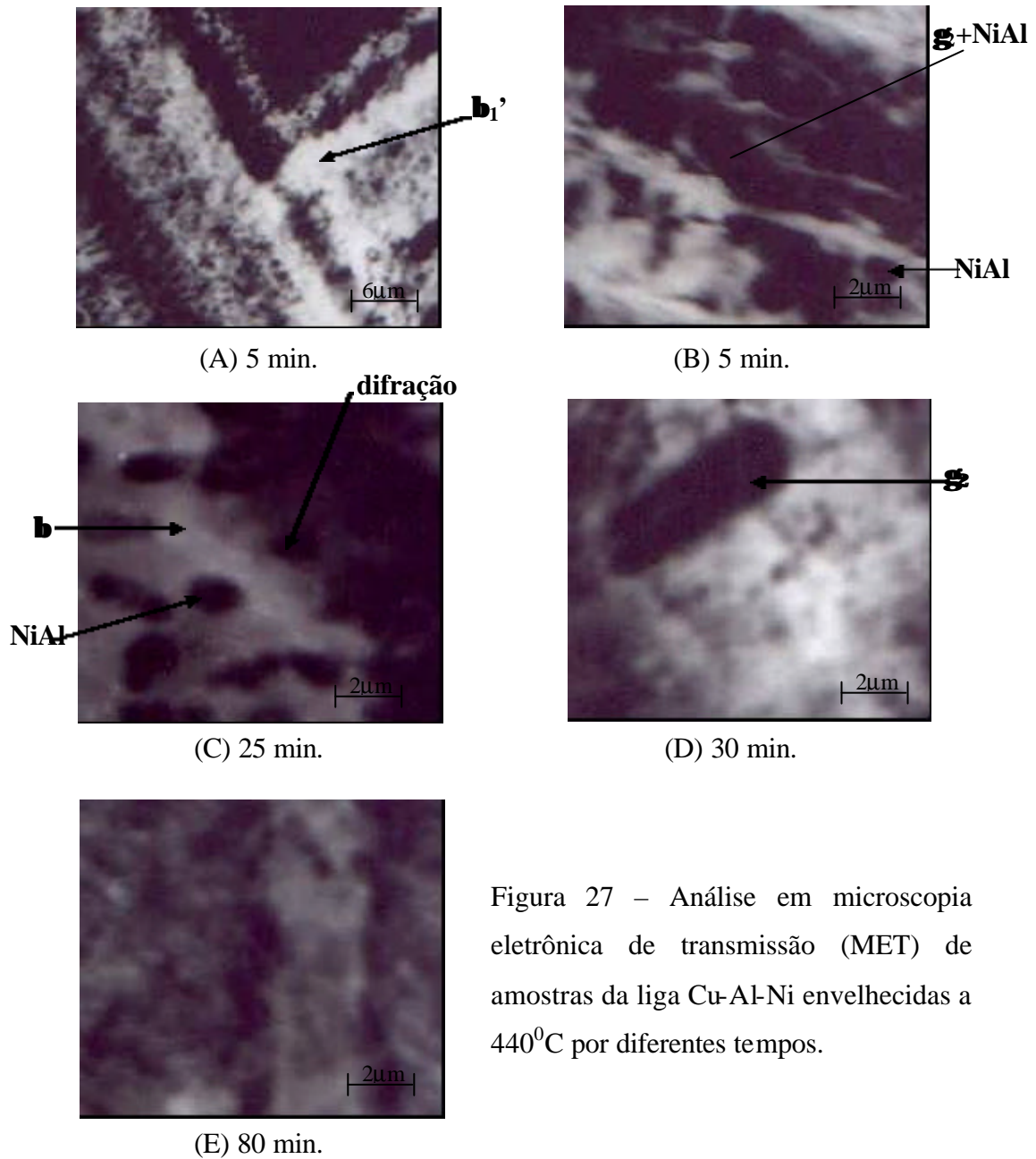


Figura 27 – Análise em microscopia eletrônica de transmissão (MET) de amostras da liga Cu-Al-Ni envelhecidas a 440⁰C por diferentes tempos.

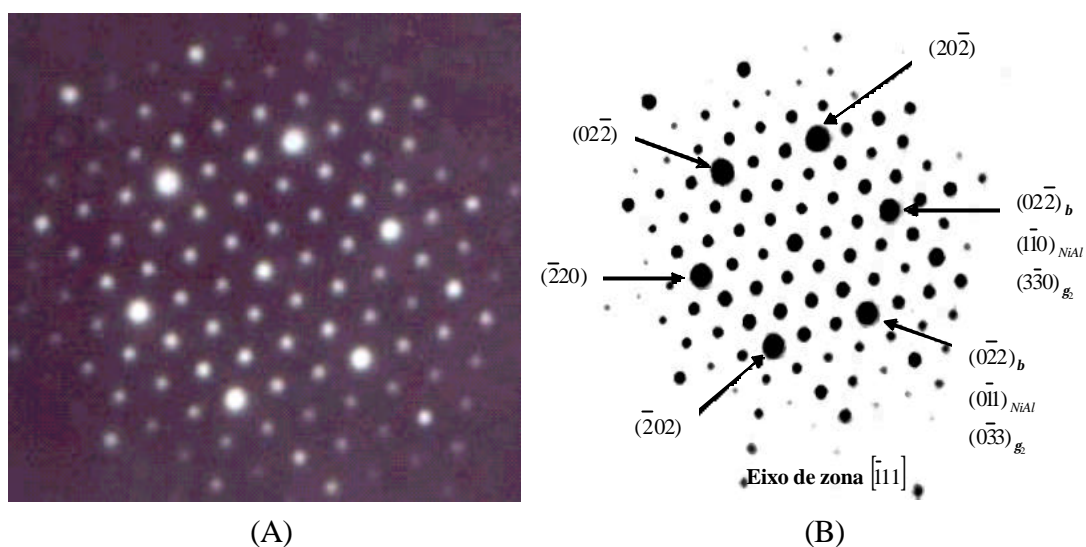


Figura 28 – Difração em MET de amostra da liga Cu-Al-Ni na condição de envelhecida a 440°C por 25 min. em região indicada na Figura 27 (C).

4.5. Caracterização da liga Cu-Al-Ni-Mn

4.5.1. Análise térmica

As análises térmicas realizadas em DSC e DTA com a liga Cu-Al-Ni-Mn apresentaram resultados semelhantes àqueles já mostrados nas Figuras 16 (A) e (B). A Tabela 6 apresenta os valores dos picos endotérmicos das temperaturas associadas a precipitação para este sistema de liga. A Tabela 7 mostra valores médios para as temperaturas de recristalização / precipitação e betatização. Na Tabela 6 pode-se constatar para a liga Cu-Al-Ni-Mn que as amostras com diferentes graus de deformação, a exemplo da liga Cu-Al-Ni, que a pequena diferença entre os graus de deformação não trazem influência significativa no tempo e temperatura do pico endotérmico da curva em DSC. A laminação a frio a partir de 25% de deformação favorece o aparecimento de numerosas microfissuras superficiais na amostra, motivo que levou a opção pela redução máxima na espessura de 15%.

Tabela 6 – Temperaturas e tempos de pico endotérmico em DSC.

Item	Valores						Valores médios	Valor considerado
	10	17	21	23	27	35		
GD(%)	10	17	21	23	27	35	---	---
T(°C)	427	428	430	428	430	431	429	425
t(min.)	83	84	84	84	84	83	84	---

Sendo GD=grau de deformação; T=temperatura; t=tempo.

Tabela 7 – Temperaturas das transformações de fases indicadas em DTA.

Material	Temperaturas de pico de transformação de fase (°C)	
	endotérmica	
	recristalização / precipitação	betatização
Cu-Al-Ni-Mn	425	601

4.5.2. Difração de raios-X

Os parâmetros cristalinos das fases presentes em amostras tratadas nas diferentes temperaturas de tratamentos foram medidos por difração de raios-X. A Tabela 8 mostra os parâmetros de rede da estrutura martensítica - β_1' ortorrômbica de ordenamento 18R para a amostra na condição de betatizada. Os valores destes parâmetros encontram-se em acordo com as constatações de KAINUMA et al (1996) ao estudarem as transformações martensíticas em uma liga Cu-Al-Mn. Para este sistema de liga os parâmetros a, b e c da martensita β_1' são ligeiramente maiores do que os mesmos parâmetros da liga Cu-Al-Ni indicando que o Mn, nesta condição de tratamento eleva os parâmetros de rede, não comprometendo a seqüência de empilhamento do tipo 18R. Os valores médios dos parâmetros de rede das fases α , β , γ_2 e NiAl são indicados na Tabela 8, mas não foi possível calcular para diferentes tempos em uma mesma temperatura de envelhecimento. Não foi também possível calcular este parâmetro para a fase β . A fase NiAl não teve o seu parâmetro de rede modificado pela introdução do Mn. Entretanto, observação idêntica ao verificado para fase β_1' pode ser feita para a fase γ_2 que teve ligeira

elevação no seu parâmetro de rede. Apesar destas observações, podemos considerar que as fases γ_2 e NiAl ainda guardam uma relação de coerência cristalográfica tal como observado para o material Cu-Al-Ni onde $a_{\gamma_2}(0,868) = 3a_{\text{NiAl}}(0,288)$. Este fato deve estar relacionado ao pequeno tamanho do átomo de Mn (1,12 Å) que ocupa uma posição intersticial na rede cristalina.

Tabela 8 – Parâmetros de rede das estruturas betatizadas e envelhecidas.

Material	Parâmetros de rede (nm)						
	martensita - β_1'			α	β	γ_2	NiAl
	a	b	c	a	a	a	a
Cu-Al-Ni-Mn	0,445	0,531	3,722	0,364	n.p.	0,868	0,288

n.p.=não foi possível medir.

A Figura 29 mostra os difratogramas das amostras da liga Cu-Al-Ni-Mn para as condições de: solubilizada seguido de laminação de 15% a frio; solubilizada (betatizada); e solubilizada seguida de tratamento termomecânico para envelhecimento a 600°C por 120 min. As Figuras 30 a 34 mostram os difratogramas de amostras envelhecidas a 380, 425, 585, 600 e 700°C durante tempos variando entre 1 e 180 min.

As amostras da liga Cu-Al-Ni-Mn nas condições de solubilizada, como indica a Figura 29, apresentam a fase martensita β_1' de estrutura ortorrômbica e falha de empilhamento 18R também nas condições solubilizada e deformada a frio e solubilizada e envelhecida a 600°C. A fase β_1' formada aparece segundo os planos (202), (0018), (128), (208) e (1210) para a amostra na condição de laminada a frio. Os picos da fase β_1' aqui observados são os mesmos constatados por KAINUMA (1996) ao estudar as transformações martensíticas em ligas Cu-Al-Mn. Nesta condição de tratamento térmico a fase α foi observada através do plano (220) sugerindo que os precipitados tenham ocorrido durante a deformação após solubilização.

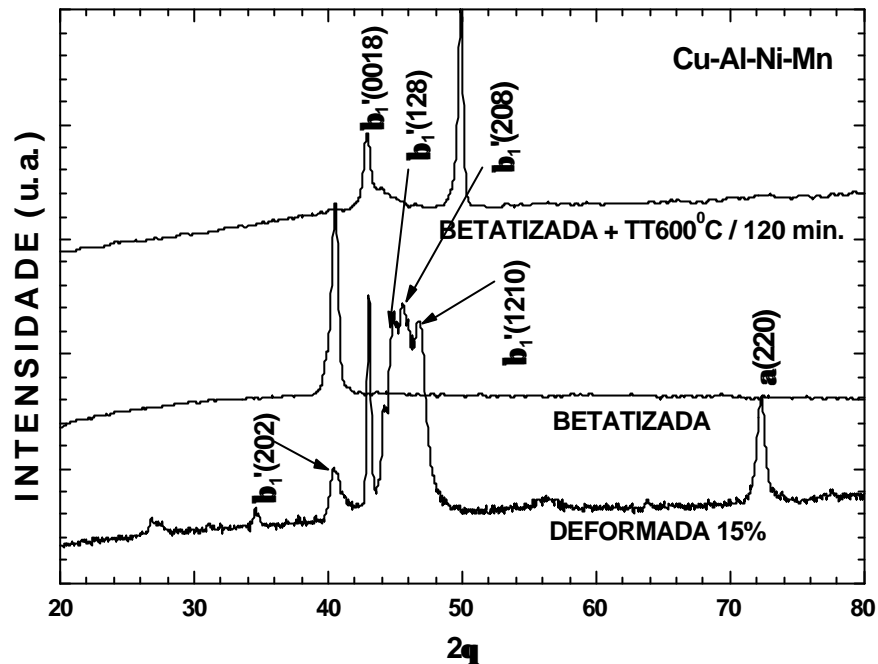


Figura 29 – Difratomogramas de raios-X das amostras da liga Cu-Al-Ni-Mn para diferentes condições de tratamentos termomecânicos.

Difratomogramas das amostras tratadas termicamente a 380°C estão mostrados na Figura 30. A fase β_1' foi identificada na amostra com 1 min. de envelhecimento segundo os planos (202), (128), (0018), (208), (1210) e (2010) com base de picos mais largos que nos picos difratados nas amostras anteriormente mencionadas, indicando intenso processo difusivo. A fase β não transformada foi identificada através do plano (0111) para amostras em todos os tempos de tratamento. A presença desta fase sugere uma cinética de reação mais rápida relativamente à liga Cu-Al-Ni para mesma temperatura de tratamento. A fase γ_2 (Cu_9Al_4) começou a precipitar com 1 min. de envelhecimento a 380°C segundo os planos (332) e (520). A fase α está presente através do plano (220). Para ambas as fases observam-se um aumento da fração transformada indicada pela elevação dos picos difratados. Com a evolução do tempo de envelhecimento, observa-se que o pico da fase β não transformada (0111) vai discretamente sendo deslocado para esquerda (indicando aumento de “d”) enquanto o pico da fase γ_2 (520) e α (220) deslocam-se para direita. O deslocamento dos picos difratados sugerem para fase β não transformada um menor ordenamento, enquanto observa-se uma cinética mais acelerada de precipitação da fase α .

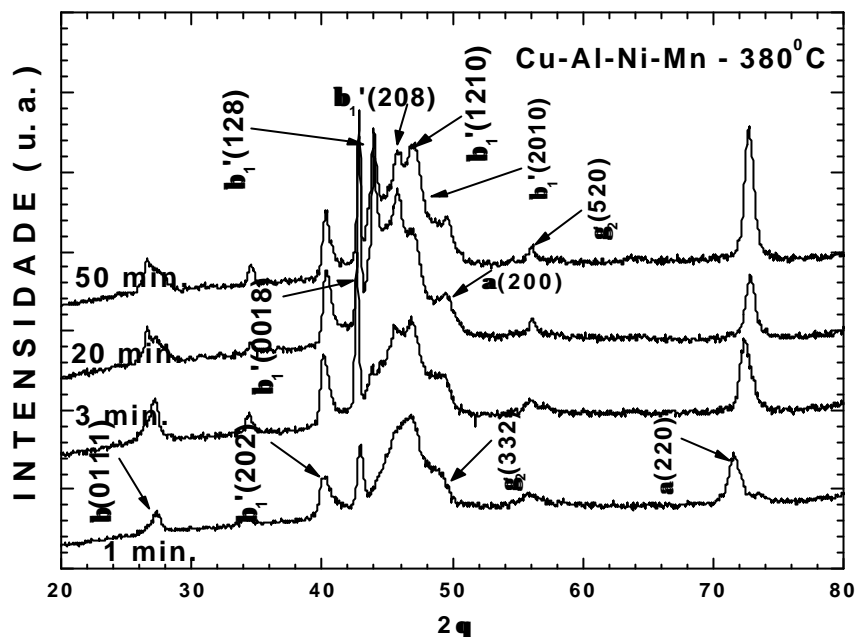


Figura 30 – Difratomogramas de raios-X das amostras da liga Cu-Al-Ni-Mn tratadas em diferentes tempos a 380°C sob mesmas condições termomecânicas

Os difratogramas das amostras tratadas a 425°C da liga Cu-Al-Ni-Mn são mostrados na Figura 31, onde se observa a presença das fases β_1' , α e γ_2 . A intensidade dos picos de β_1' relativo aos planos (202), (0018), (128), (208) e (1210) e da fase γ_2 relativo aos planos (300), (600) e (721) vai aumentando com o tempo de envelhecimento até 80 min. A fase γ_2 (plano 721), aumenta até os 30 min., e diminui aos 80 min. de exposição devido ao aumento na intensidade de pico de α . Este resultado parece indicar que existe um processo de crescimento competitivo entre as fases α e γ_2 a esta temperatura. Observa-se que apesar da cinética de precipitação da fase γ_2 ser mais rápida que a precipitação da fase α , esta última é mais estável a esta temperatura. Observa-se aos 30 min. de envelhecimento uma maior quantidade de precipitados de α e γ_2 torna evidente o intenso processo difusivo.

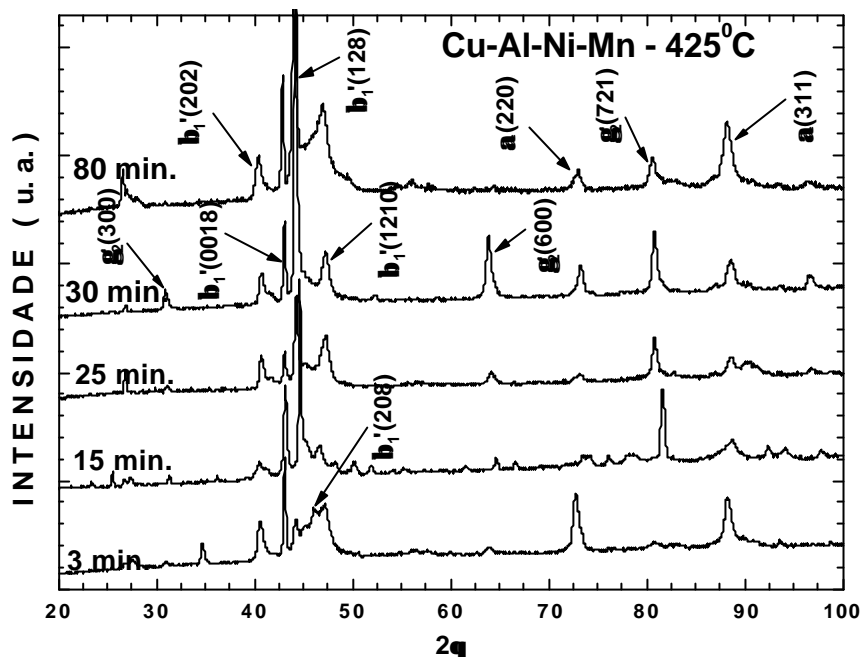


Figura 31 – Difratoformas de raios-X das amostras da liga Cu-Al-Ni-Mn tratadas em diferentes tempos a 425⁰C sob mesmas condições termomecânicas.

As amostras tratadas a 585⁰C, cujos difratogramas estão mostrados na Figura 32, apresentam maior ordenamento estrutural em relação a amostra tratada em temperaturas inferiores. O maior ordenamento se faz notar pela menor largura dos picos das fases presentes, sendo mais notável para a fase martensítica β_1' . A fase martensita β_1' aparece segundo os planos (0018) e (128); a fase α através do plano (200) e (220); a fase γ_2 através dos planos (300) e (600); e a fase NiAl segundo o plano (100). Nesta temperatura ainda se observa um processo de precipitação competitiva notável entre as fases α (200) e γ_2 (600). Entretanto, a uniformidade e a menor largura dos picos difratados das fases observadas sugerem menor efeito difusional das transformações de fases nesta temperatura de tratamento.

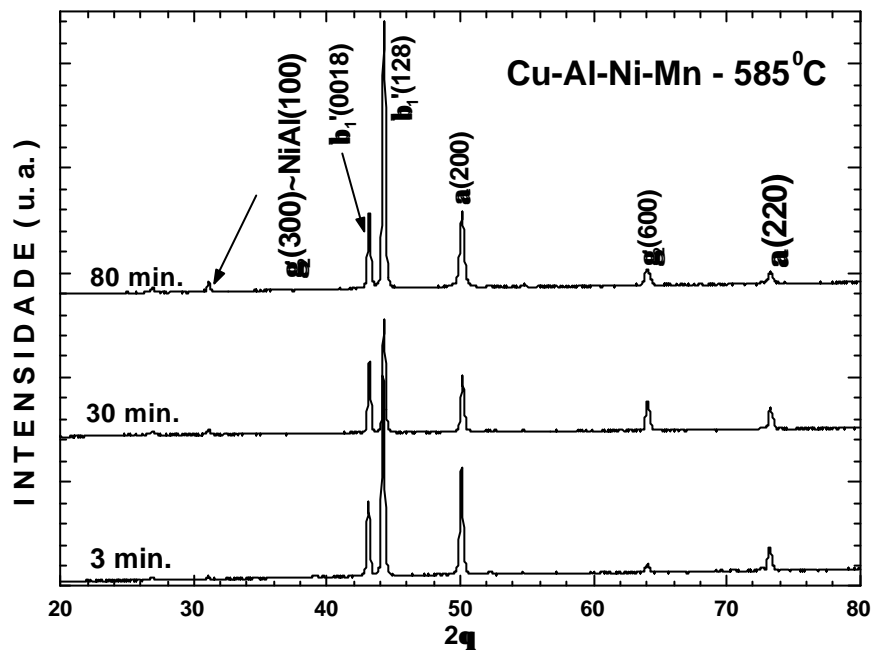


Figura 32 – Difratoformas de raios-X das amostras da liga Cu-Al-Ni-Mn tratadas em diferentes tempos a 585⁰C sob mesmas condições termomecânicas.

Os difratogramas das amostras tratadas a 600⁰C mostrados na Figura 33, indicam uma diminuição das intensidades dos picos de β_1' nos planos (0018) e (128). A fase γ_2 é identificada através dos picos dos planos (211), (300), (511), (600), (651), (820) e (660); a fase α aparece através do plano (200) e (220) e a fase NiAl através dos planos (100) e (211). A presença da fase α aos 120 min. de envelhecimento a 600⁰C, indica que a temperatura de dissolução da fase α não foi iniciada.

Para as amostras tratadas a 700⁰C, os difratogramas da Figura 34, apresentam a fase martensita β_1' através dos picos (122), (202), (0018), (128), (1210) e (2010); a fase γ_2 através dos planos (631), (440), (550) e (320); e a fase α segundo os planos (220) e (331). Na Figura 34 pode-se observar um aumento da fração volumétrica das fases α e γ_2 até os 30 min. de envelhecimento. Para tempos superiores estas fases começaram a serem dissolvidas, porém ainda são observados alguns traços delas após 180 min. de

envelhecimento. A cinética de reação da fase α é mais rápida que a da fase γ_2 . Para esta temperatura de tratamento, nota-se um intenso processo difusivo caracterizado pela grande alternância nas intensidades dos picos difratados das fases α e γ_2 que vão desaparecendo gradualmente com o tempo de tratamento de dissolução.

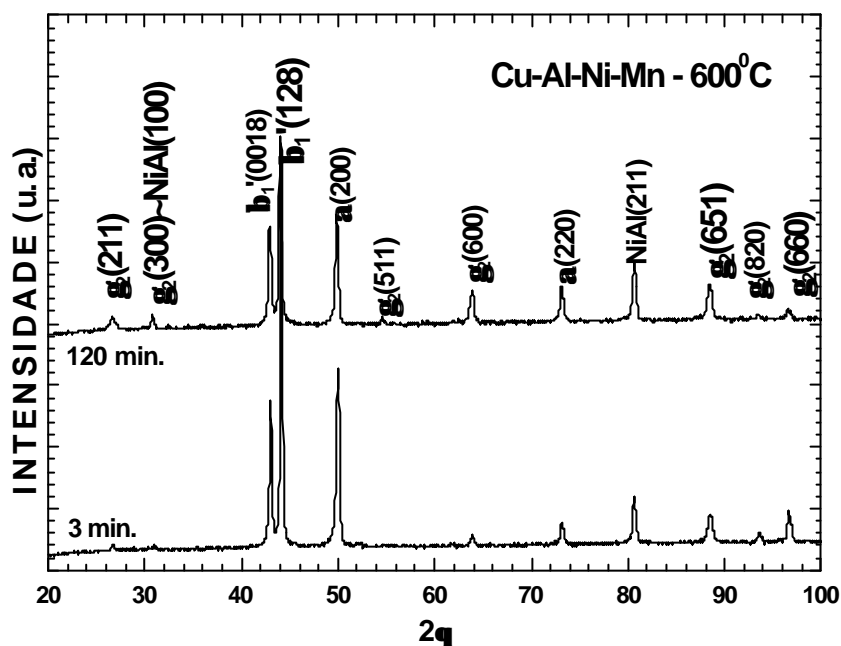


Figura 33 – Difratomogramas de raios-X das amostras da liga Cu-Al-Ni-Mn tratadas em diferentes tempos a 600°C sob mesmas condições termomecânicas.

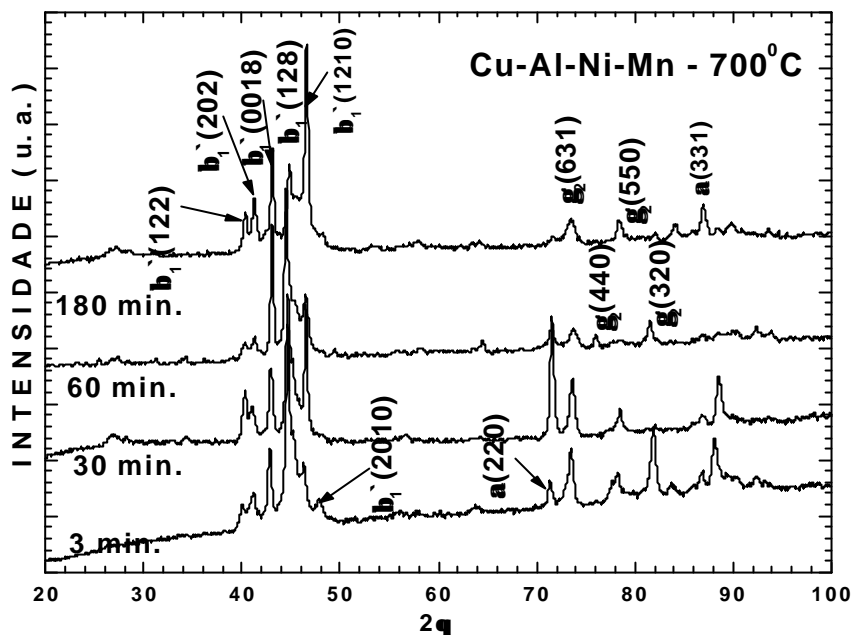


Figura 34 – Difratoformas de raios-X das amostras da liga Cu-Al-Ni-Mn tratadas em diferentes tempos a 700°C sob mesmas condições termomecânicas.

4.5.3. Dureza

A princípio podemos considerar para esta liga que a melhor ductilidade, até cerca de 35%, em relação à liga Cu-Al-Ni pode ser atribuída à introdução do Mn. Segundo KAINUMA et al. (1996) a melhor ductilidade das ligas Cu-Al, obtidas com características semelhantes a nossa, está associada ao decréscimo do grau de ordem da fase β , provavelmente influenciado pela presença do Mn. As propriedades mecânicas avaliadas por KAINUMA et al (1996) mostraram que a elongação foi superior a 15% enquanto o limite de resistência ficou na faixa entre 270 e 500 MPa. O aumento da ordem gera um empacotamento mais compacto, portanto justifica sua maior resistência e menor ductilidade. Inversamente, a diminuição no grau do ordenamento justifica a menor resistência mecânica e a maior ductilidade (MORRIS, 1994), favorecendo a trabalhabilidade a frio.

A Figura 35 mostra a variação de dureza com o tempo de envelhecimento para a liga Cu-Al-Ni-Mn em diferentes temperaturas. Para temperaturas até 600⁰C nota-se uma elevação na propriedade para tempos de aproximadamente 10 min. Para temperaturas de 380 e 425⁰C a dureza cresce continuamente e depois se estabiliza. A partir de 585⁰C verifica-se uma queda na dureza sendo associada à dissolução da fase α mesmo na presença de γ_2 e NiAl. Somente a 700⁰C não se observa elevação na dureza nos primeiros momentos de exposição. Nesta temperatura observam-se valores baixos e perfil estável na dureza mesmo na presença de fases frágeis sugerindo uma dissolução parcial dos precipitados. Para a temperatura de 425⁰C observa-se logo no início da curva em torno de 10 min. de envelhecimento, uma certa transição no comportamento mecânico com queda seguida de elevação. Este comportamento está associado a simultaneidade de fenômenos de recristalização e precipitação com predominância deste último. Embora a precipitação continue, o efeito da recristalização sobre as propriedades mecânicas é expressivo neste intervalo de tempo na temperatura considerada. Como identificado nos difratogramas mostrados na Figuras 31, esta cinética está associada à presença das fases frágeis. Estas fases favorecem o endurecimento durante envelhecimento. Neste caso, como na liga Cu-Al-Ni, a descontinuidade na cinética de envelhecimento pode ser justificada pela recristalização da matriz simultânea à precipitação das fases γ_2 e NiAl.

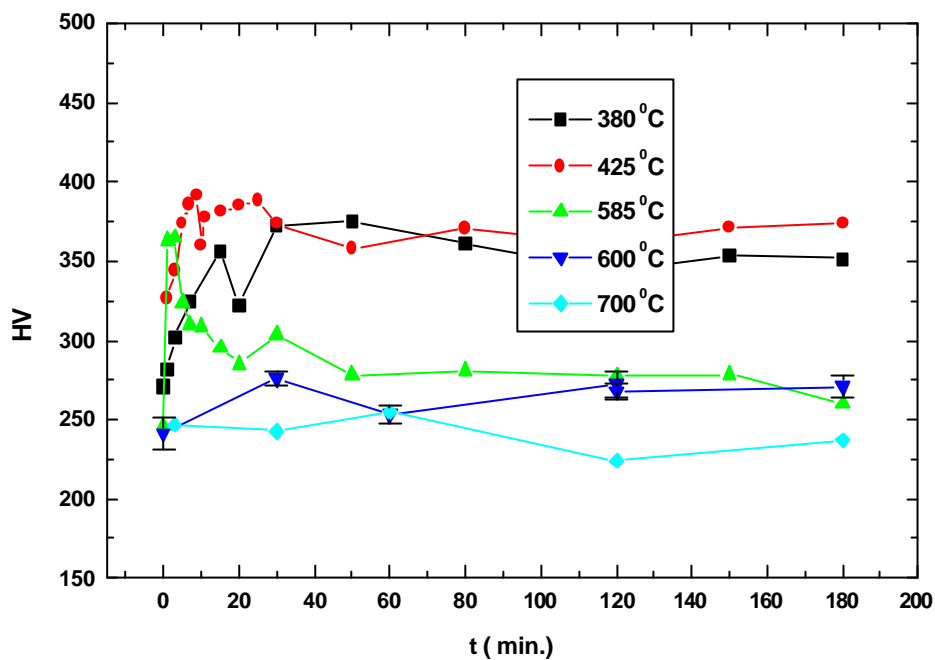


Figura 35 – Variação do comportamento mecânico para amostras da liga Cu-Al-Ni-Mn laminadas 15% a frio e envelhecidas sob diversas condições de temperatura e de tempo.

4.5.4. Microscopia ótica

A Figura 36 (A) mostra a fase β_1' para a amostra betatizada. As fases β_1' e α são observadas a 380 e 425°C. A Figura (B) mostra resquícios de β_1' e um pouco de α acicular. Nas Figuras 36 (C), (D), (E) e (F) para amostras tratadas a 425, 585, 600 e 700°C, respectivamente, não foi possível distinguir-se a fase γ_2 da fase NiAl. As fases β_1' e α estão presentes nestas temperaturas. Entre as temperaturas de 600 e 700°C observa-se dissolução da fase α com predomínio da fase β_1' .

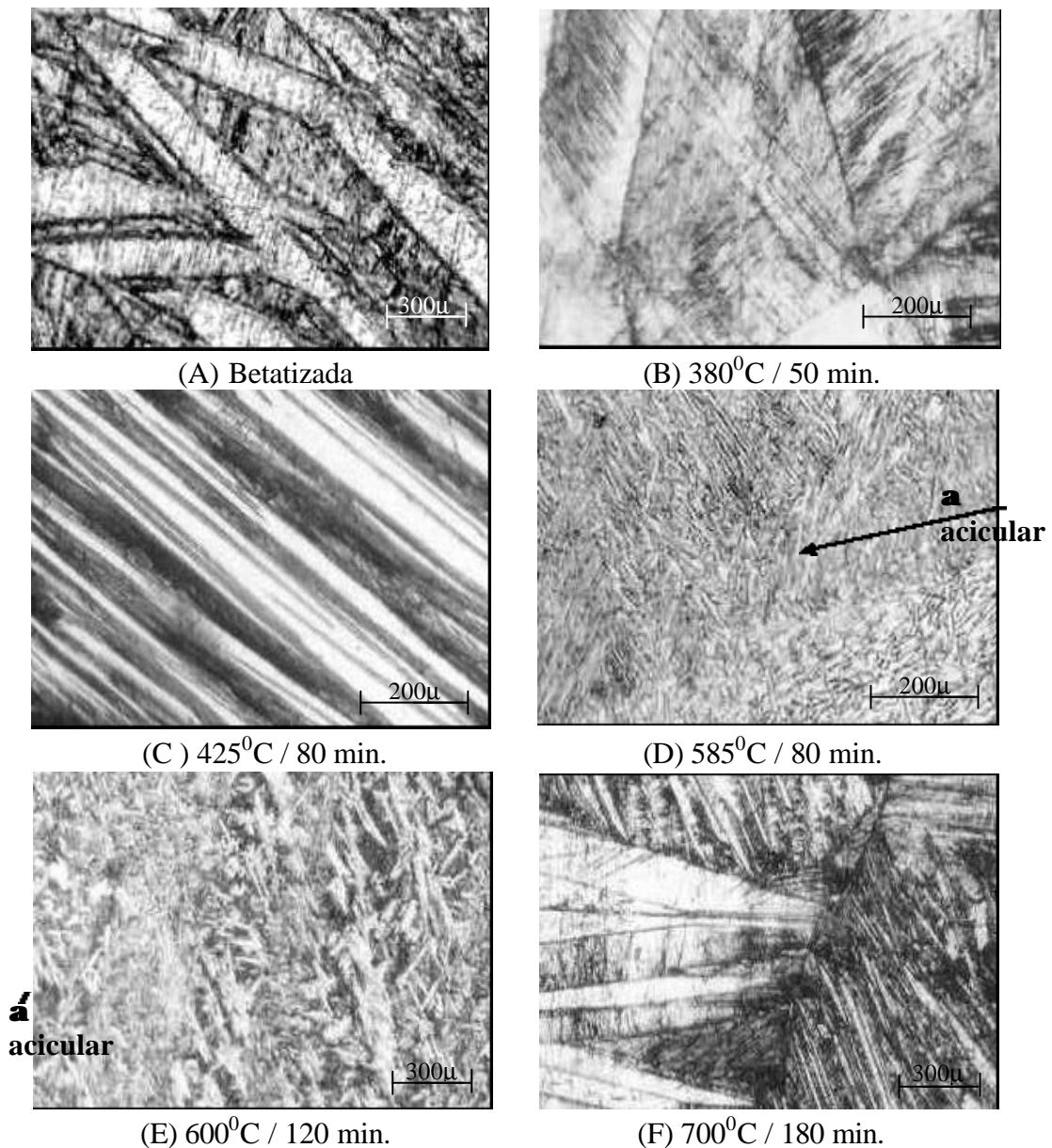
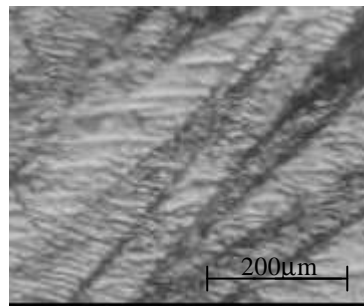


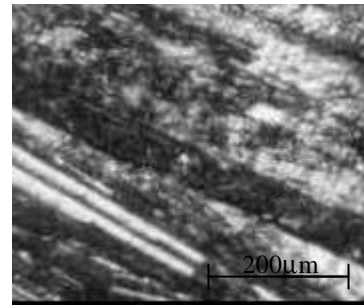
Figura 36 – Análise por microscopia ótica das amostras da liga Cu-Al-Ni-Mn envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos.

A análise em microscopia ótica para amostras envelhecidas a 425⁰C está indicada na Figura 37. Nas Figuras 37 (A), (B) e (C) são observadas microestruturas bastante distintas indicando grande mudança microestrutural para os tempos de 7, 20 e 120 min. Nesta temperatura, foram observados efeitos mútuos de recristalização e precipitação. Na Figura 37 (A) pode-se visualizar martensita β_1' ; na Figura 37 (B) são

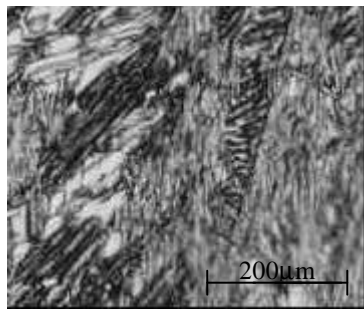
notadas as fases α acicular e martensita além de traços de precipitados, não sendo possível distingui-los morfologicamente. No entanto, os difratogramas da Figura 31 indicam a presença de γ_2 . Na Figura 37 (C) é observada uma menor fração de α acicular e de martensita β_1' .



(A) 7 min.



(B) 20 min.



(C) 120 min.

Figura 37 – Análise por microscopia ótica de amostras da liga Cu-Al-Ni-Mn envelhecidas a 425⁰C por diferentes tempos.

4.5.5. Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão

As Figuras 38 (A), (B), (C) e (D) mostram as análises por MEV das amostras envelhecidas a 425⁰C para diferentes tempos de envelhecimento. Da mesma forma que para a liga Cu-Al-Ni na temperatura de 440⁰C, observa-se com menor intensidade o efeito direcional da deformação (textura) que vai sendo diminuída com o tempo de envelhecimento a 425⁰C.

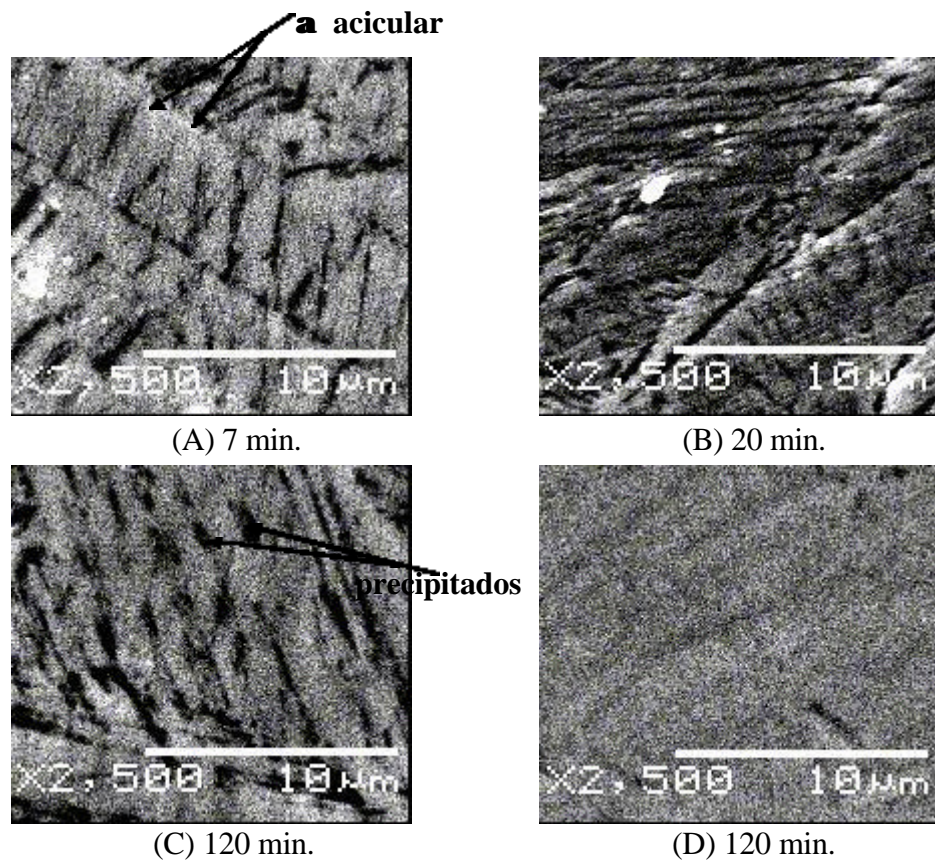


Figura 38 – Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras da liga Cu-Al-Ni-Mn envelhecidas a 425^oC por diferentes tempos.

As Figuras 39 (A), (B), (C) e (D) mostram as micrografias das amostras envelhecidas a 425^oC durante 7, 20 e 30 min. Nestas Figuras observa-se a presença de martensita β_1' e precipitados do tipo γ_2 e NiAl com formato esférico a 7 min. de envelhecimento que vai se transformando em formato globo-lamelar aos 30 min. de tratamento. Estas constatações estão de acordo com as observações de SINGH et al. (1985) para uma liga Cu-Al-Ni para tempos de exposição de até 30 min. em temperaturas entre 500 e 550^oC.

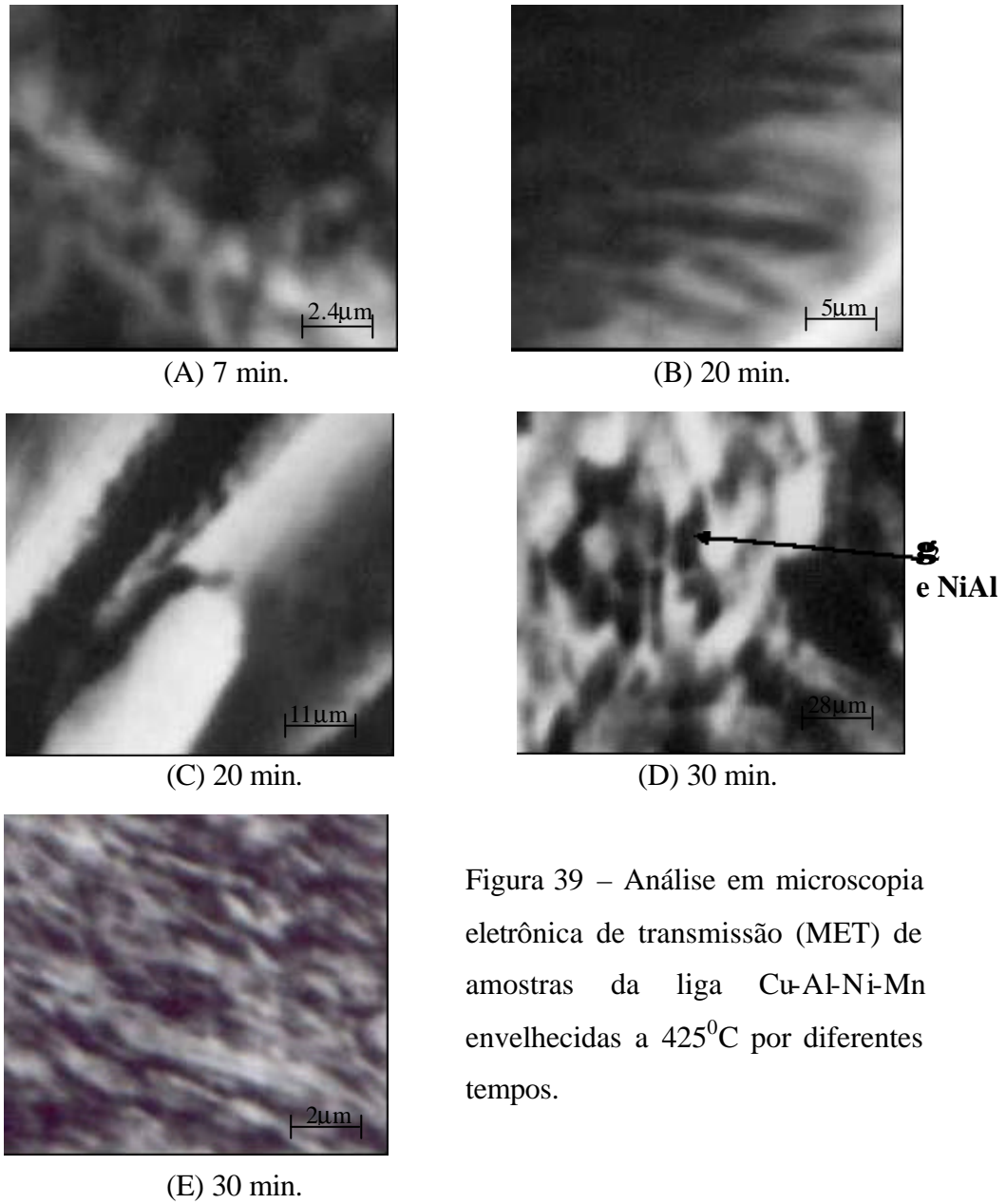


Figura 39 – Análise em microscopia eletrônica de transmissão (MET) de amostras da liga Cu-Al-Ni-Mn envelhecidas a 425⁰C por diferentes tempos.

4.6. Caracterização da liga Cu-Al-Ni-Ti-B

4.6.1. Análise térmica

A Tabela 9 mostra os parâmetros tempos e temperaturas de picos para ensaios em DSC realizados em amostras com diferentes reduções na espessura da liga Cu-Al-Ni-Ti-B. Podemos constatar que pequenas variações na redução de espessura exerceram pouca influência sobre as temperaturas de pico. Isto indica que pequena variação na deformação exerce pouca influência sobre a temperatura da transformação de fase. As reduções na espessura durante a fabricação, acima de 18% de redução na espessura superou o limite de resistência estrutural. A Tabela 10 indica as correspondentes temperaturas dos picos observados em DTA. Da mesma forma que para os outros materiais estudados, na liga Cu-Al-Ni-Ti-B, a realização de análise térmica em equipamentos de diferentes características mostra que são extraídas informações que se complementam.

Tabela 9 – Temperaturas e tempos de pico endotérmico em DSC.

Item	Valores					Valores médios	Valor considerado
	5	12	15	21	30		
GD(%)	5	12	15	21	30	---	---
T(°C)	469	432	432	393	433	432	430
t(min.)	92	83	84	75	83	81	---

Sendo GD=grau de deformação; T=temperatura; t=tempo.

Tabela 10 – Temperaturas das transformações de fases indicadas em DTA.

Material	Temperaturas de pico de transformação de fase (°C)	
	endotérmica	
	Recristalização / precipitação	betatização*
Cu-Al-Ni-Ti-B	430	601

* ou solubilização parcial.

4.6.2. Difração de raios-X

Os parâmetros de rede da estrutura martensítica β_1' ortorrômbica de ordenamento 18R foram obtidos a partir de uma amostra solubilizada e estão indicados na Tabela 11. As fases α , β , γ_2 , NiAl e TiB_2 também foram identificadas com os parâmetros de rede médios indicados na Tabela 11. Os parâmetros de rede da martensita foram calculados dos difratogramas das amostras na condição de solubilizada (betatizada). As demais fases foram identificadas para diferentes condições de envelhecimento, uma vez que nem sempre foi possível o cálculo de todas as fases para uma mesma condição de tratamento térmico. Nesta tabela verifica-se uma relação coerente entre os valores dos parâmetros de rede das fases β , γ_2 , NiAl e TiB_2 , como foi verificado para liga Cu-Al-Ni. O parâmetro “a” da fase β é cerca de duas vezes os parâmetro da fase TiB_2 de estrutura hexagonal.

Tabela 11 – Parâmetros de rede das estruturas betatizadas e envelhecidas.

Material	Parâmetros de rede (nm)								
	martensita - β_1'			α	β	γ_2	NiAl	TiB_2	
	a	b	c	a	a	a	a	a	c
Cu-Al-Ni-Ti-B	0,442	0,531	3,815	0,368	0,604	0,871	0,289	0,303	0,322

Os difratogramas das amostras desta liga estão mostrados na Figuras 40 a 45. Estão apresentadas na Figura 40 difratogramas de amostras tratadas nas seguintes condições: amostra solubilizada (betatizada) seguido de deformação a frio; amostra betatizada; e amostra betatizada e tratada termicamente a 600°C por 120 min. Nas Figuras de 41 a 45 estão mostrados difratogramas para as amostras envelhecidas nas temperaturas de 380, 430, 585, 600 e 700°C , respectivamente. Os tempos de exposição variaram entre 1 e 180 min.

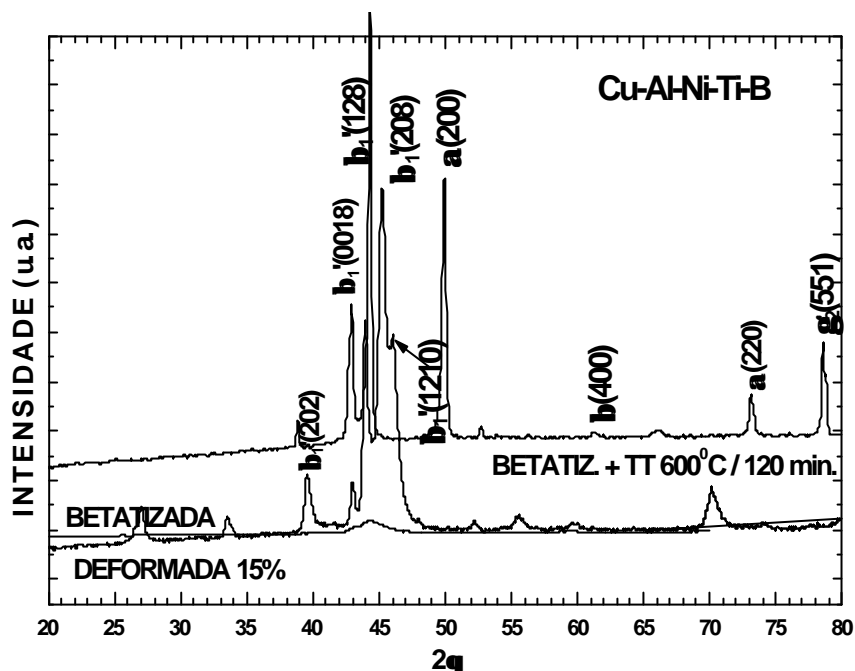


Figura 40 – Difratoogramas de raios-X das amostras da liga Cu-Al-Ni-Ti-B para diferentes condições de tratamentos termomecânicos.

Os difratogramas realizados na liga Cu-Al-Ni-Ti-B mostram a presença da martensita β_1' de estrutura ortorrômbica nas diversas análises realizadas para amostras nas diferentes condições da seqüência de tratamentos termomecânicos. A fase β_1' foi identificada através dos planos (202), (0018), (128), (208) e (1210) para amostra betatizada, compatível com as observações de RECARTE et al (1996) e PELOSIN e RIVIÈRE (1998) para ligas do sistema Cu-Al-Ni; HURTADO et al (1996) para liga Cu-Al-Ni-Ti-Mn; e MORRIS (1992) para liga Cu-Al-Ni com adição de B. A fase α também se faz presente através dos planos (200) e (220) e a fase γ_2 aparece segundo o plano (551); a fase β não transformada aparece através do plano (400) em amostra solubilizada (betatizada) seguido de tratamento para envelhecimento a 600°C. Nesta condição de tratamento, a presença da fase γ_2 somente para esta liga faz supor a ocorrência de heterogeneidade química localizada. SEGUÍ et al (1999) observaram a presença de γ_2 na liga Cu-Al-Ni-Ti-B já na condição de laminada a quente em temperaturas entre 600 e 850°C. Estes mesmos autores observaram a presença da fase γ_2 durante tratamentos

termomecânicos em uma liga de Cu-Al-Ni, e revelaram que esta fase precipita durante a laminação a quente.

Para as amostras tratadas a 380°C a fase β_1' aparece segundo os planos (202), (0018) e (128) e a fase α aparece através dos planos (200) e (220), como mostra a Figura 41. A fase γ_2 se faz presente através dos planos (211), (422) e (600) e a fase NiAl segundo os planos (100) e (200), além da fase TiB_2 através do plano (001). Para o tempo de 20 min. apenas aparece a martensita β_1' segundo o plano (128) sugerindo que os precipitados inicialmente observados com tempos de exposição menores (3 min.) encontravam-se com baixa fração volumétrica, não sendo detectados por esta técnica. A precipitação das fases α e γ_2 crescem entre os tempos de 20 e 50 min. Ainda que estes efeitos sejam observados, verifica-se que nesta temperatura esta liga apresenta menor efeito difusivo se comparada às ligas Cu-Al-Ni e Cu-Al-Ni-Mn, sugerindo maior estabilidade estrutural.

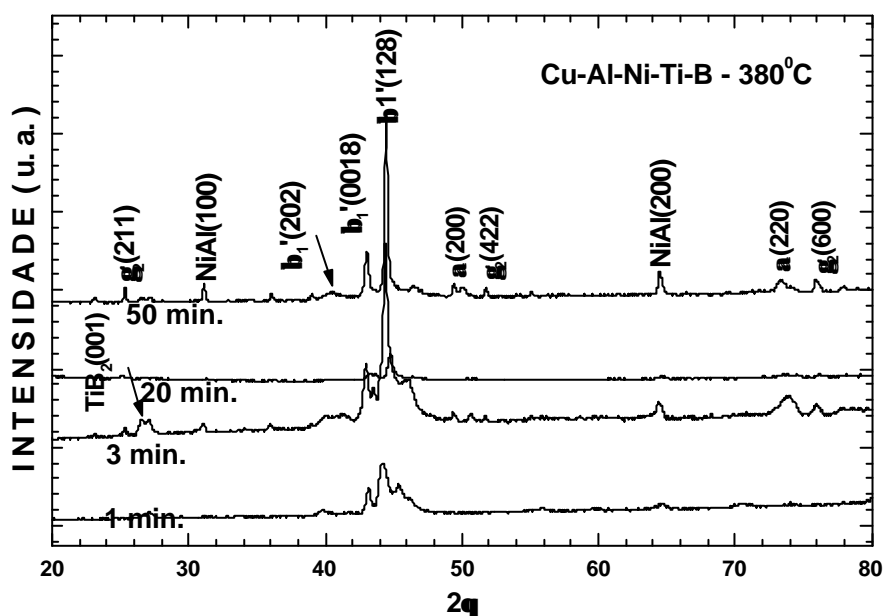


Figura 41 – Difratomogramas de raios-X das amostras da liga Cu-Al-Ni-Ti-B tratadas a 380°C em diferentes tempos sob mesmas condições termomecânicas

A Tabela 10 mostra que as temperaturas onde o primeiro pico endotérmico ocorre é para uma temperatura de 430°C . A difração de raios-X para o tratamento térmico

nesta temperatura indica que as fases frágeis γ_2 e NiAl começam a se intensificar com o tempo de envelhecimento, ocorrendo crescimento competitivo entre elas. Nesta temperatura a fase β_1' se apresenta segundo os planos (0018), (128) e (208); a fase α através dos planos (200), (220), (311) e (222); a fase γ_2 segundo os planos (210), (211), (300), (222), (321), (422), (510), (511), (721) e (820); e a fase NiAl através do plano (200). Os picos das fases α e γ_2 vão se intensificando com o tempo de exposição indicando crescente precipitação. Nesta temperatura ocorrem efeitos mútuos de precipitação e recristalização, confirmando os dados das curvas de calorimetria (DTA) mostrados na Figura 16 (B), com tempos de cerca de 30 min. Este fato também foi verificado em ensaio de dureza. Para este tempo de exposição, verifica-se no difratograma apresentado na Figura 42, que as fases γ_2 e NiAl apresentam baixa intensidade de picos sugerindo baixa presença volumétrica, favorecendo assim a ocorrência da recristalização.

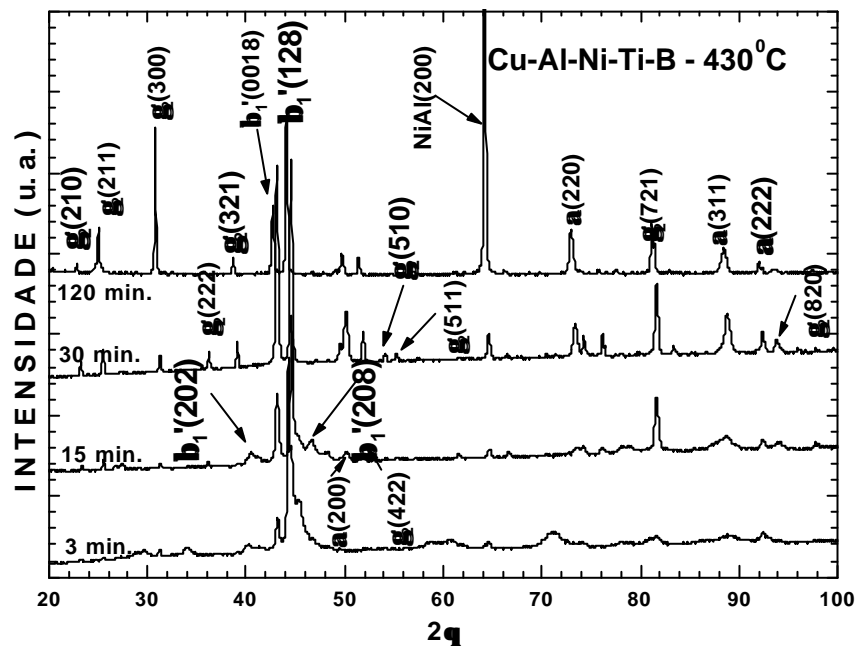


Figura 42 – Difratogramas de raios-X de amostras da liga Cu-Al-Ni-Ti-B tratadas a 430^oC em diferentes tempos sob mesmas condições termomecânicas.

Para o tempo de 585^oC os picos difratados de β_1' , (0018) e (128), indicados na Figura 43, se apresentam bem mais definidos e as fases frágeis ainda se fazem presentes. Desta vez γ_2 aparece através dos planos (211), (300), (422) e (444) e a fase NiAl através

dos planos (100) e (200). Nesta temperatura, a fração volumétrica das fases β_1' , γ_2 e NiAl aumentou discretamente com o tempo de tratamento. Por esta temperatura de envelhecimento estar próxima à temperatura de dissolução da fase α , há evidências da dificuldade de precipitação.

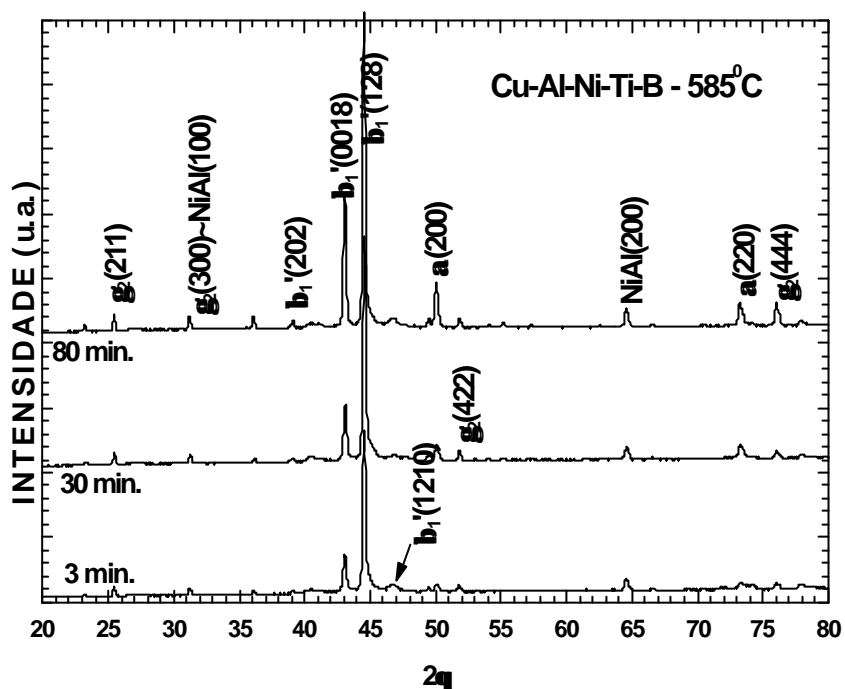


Figura 43 – Difratoogramas de raios-X de amostras da liga Cu-Al-Ni- Ti-B tratadas a 585^oC em diferentes tempos sob mesmas condições termomecânicas

Para a temperatura de 600^oC, os picos de γ_2 (300), (321), (600) e (721) ou NiAl (200) aumentam de intensidade e os picos da fase β_1' (122), (0018), (128) e (1210) mantêm-se bem definidos, como mostra a Figura 44. A fase TiB₂ aparece através do plano (001) e a fase α segundo os planos (220) e (222). A presença desta fase nesta temperatura de tratamento indica que a temperatura de solubilização da fase α não foi ultrapassada. Observa-se ainda a diminuição de intensidade nos pequenos picos difratados das fases β_1' , γ_2 e NiAl, sugerindo dissolução gradual destas duas últimas fases.

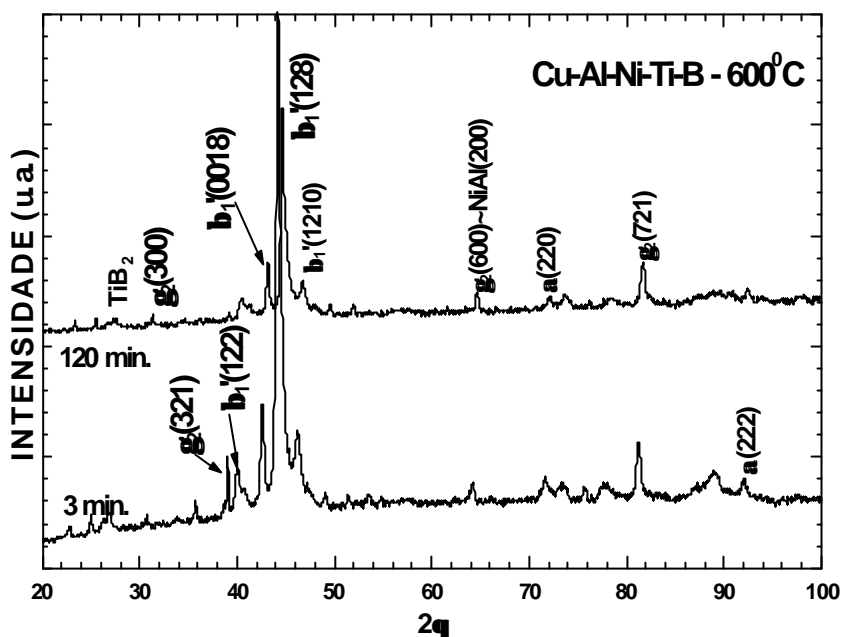


Figura 44 – Difratoogramas de raios-X de amostras da liga Cu-Al-Ni-Ti-B tratadas a 600°C em diferentes tempos sob mesmas condições termomecânicas

Os difratogramas apresentados na Figura 45 mostram para a temperatura de 700°C que os picos de β_1' (122), (0018), (202), (128), (208), (1210) e (2010) perdem definição e observa-se alternância nas intensidades dos picos das fases γ_2 (300), (600), (440), (721) e (660) e NiAl (100) e (200) que ainda encontram-se presentes. A fase α residual ainda se faz presente através dos planos (220) e (311). Nos difratogramas apresentados na Figura 45, para tempos de exposição até 80 min. ocorre dissolução dos picos das fases γ_2 (300), (600) e (721) e NiAl (100) e (200) e traços de TiB_2 (200) e (201). A partir desta temperatura os mesmos picos de β_1' , γ_2 e TiB_2 começam se intensificar aparecendo outros picos de γ_2 como o (721) e o (660), sugerindo crescimento competitivo entre estas fases. Para o tempo de 180 min. de tratamento os picos da fase γ_2 ainda são observados, indicando que não foram completamente dissolvidos. DVORACK (1983) estudando o efeito dos tratamentos térmicos na dissolução da fase γ_2 em uma liga de Cu-Al-Ni constatou para temperatura de 950°C e um tempo de 60 min. não é suficiente para eliminar a fase γ_2 .

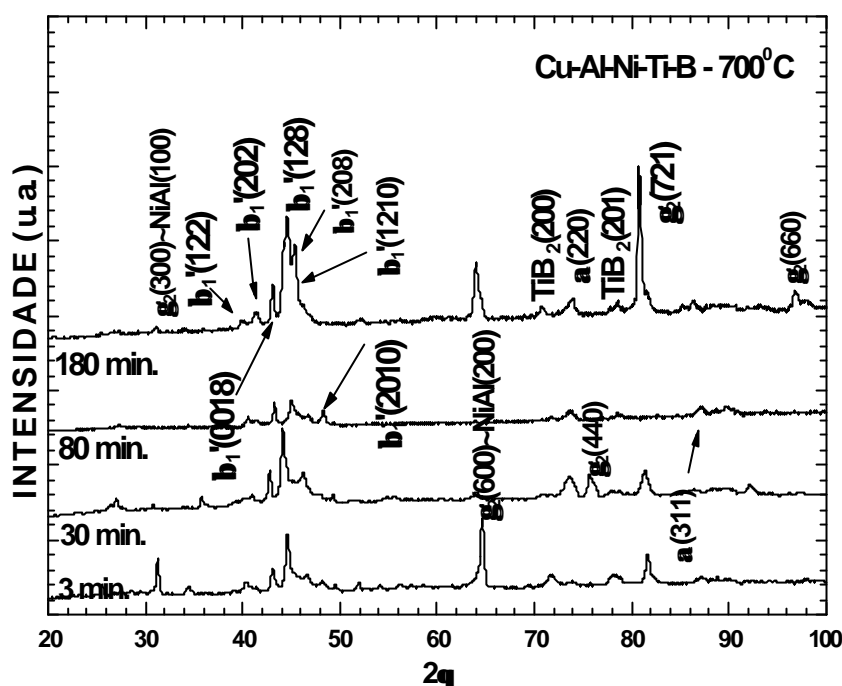


Figura 45 – Difratoformas de raios-X de amostras Cu-Al-Ni-Ti-B tratadas a 700⁰C em diferentes tempos sob mesmas condições termomecânicas

4.6.3. Dureza

As variações de dureza com o tempo para as diversas temperaturas de envelhecimento são apresentadas na Figuras 46. Inicialmente ocorre elevação na dureza em amostras envelhecidas nas temperaturas de 380, 430, 585 e 600⁰C atingindo o pico em cerca de 20 min. de tratamento. A 700⁰C também é observado um aumento na dureza, indicando que a esta temperatura ainda ocorre precipitação. Nesta temperatura este aumento é bem suave e ocorre para um tempo de tratamento acima de 25 min. A partir dessa elevação inicial da dureza nas temperaturas de 380, 430, 585 e 600⁰C, observa-se contínuo crescimento nas temperaturas de 380 e 430⁰C e decréscimo nas temperaturas de 585 e 600⁰C. Para temperatura de 585⁰C, após a recristalização, ocorre uma expressiva queda na dureza sugerindo dissolução de algumas fases, embora os resultados de raios-X não confirmem esta tendência. Uma hipótese seria admitir que o recozimento pleno é atingido muito lentamente neste sistema de liga, mesmo a esta temperatura. Para a

temperatura de 600⁰C o valor de dureza se mantém baixo e mais estável do que a 585⁰C. A 700⁰C a variação na dureza é atípica provavelmente associada ao aparecimento das fases TiB₂ e γ_2 e a cinética de dissolução mais lenta da fase α neste intervalo de tempos. Este comportamento parece confirmar a dissolução de grande fração volumétrica da fase α apesar da presença de traços de γ_2 , NiAl e TiB₂. Observa-se uma elevação na dureza no intervalo entre 30 e 120 min., após este intervalo ocorre uma estabilização que foi associada a dissolução da fase α . Nesta temperatura, as amostras apresentaram valores de dureza baixos, sendo os menores valores entre os materiais estudados, para todas as amostras nas diversas temperaturas de envelhecimento.

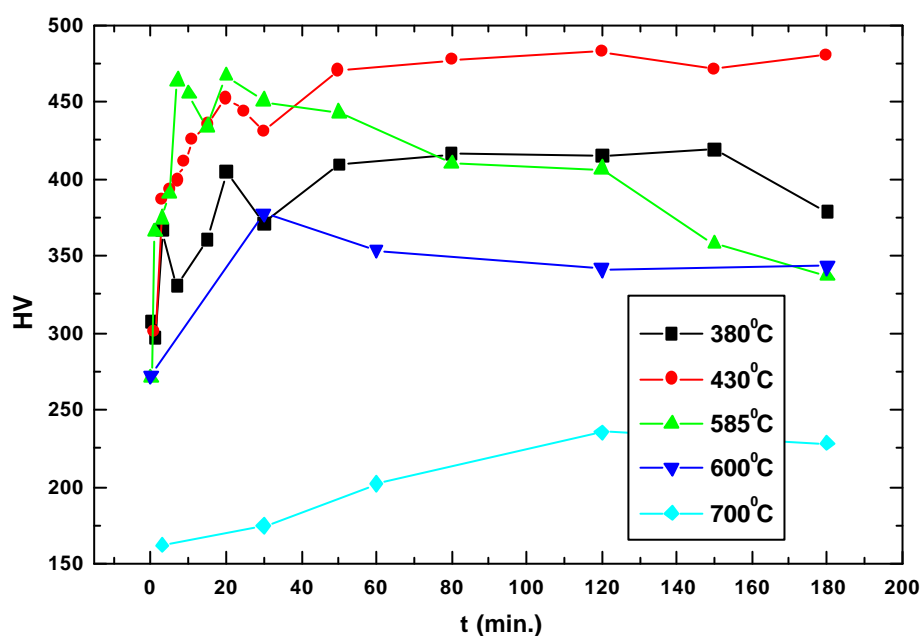


Figura 46 - Variação do comportamento mecânico para amostras da liga Cu-Al-Ni-Ti-B laminadas 15% a frio e envelhecidas sob diversas condições de temperatura e de tempo.

4.6.4. Microscopia ótica

As microestruturas da liga Cu-Al-Ni-Ti-B estão indicadas na Figura 47. A Figura 47 (A) mostra a fase β_1' uma amostra betatizada. As fases β_1' e α foram observadas nas temperaturas de 380 e 430⁰C, Figuras (B) e (C), respectivamente. Pontos escuros nas

Figuras 47 (C), (D), (E) e (F) para amostras tratadas a 430, 585, 600 e 700⁰C, sucessivamente, sugerem ser as fases γ_2 ou NiAl, não havendo, como revelaram SINGH et al (1986) nítida definição entre elas. A 430⁰C foram identificadas por esta técnica a existência de fenômenos mútuos de recristalização e precipitação. A 585⁰C é possível observar na Figura 47 (D) a presença da fase α no contorno e fase α acicular no interior do grão, confirmando as observações em difração de raios-X mostradas na Figura 43. A 600⁰C, Figura 47 (E) a microestrutura apresenta fase α difusa sugerindo dissolução e a 700⁰C, Figura 47 (F) vemos uma fase em forma globular no contorno e interior do grão sugerindo fase α vista de topo.

A Figura 48 mostra a evolução microestrutural em amostras da liga Cu-Al-Ni-Ti-B envelhecidas por diferentes tempos a 430⁰C. Nesta temperatura foram observados em DTA efeitos mútuos de recristalização e precipitação não evidenciados por microscopia. Nesta Figura são observadas microestruturas bastante distintas indicando grande mudança microestrutural para os tempos de 5, 25 e 120 min. Estas condições estão mostradas nas Figuras 48 (A), (B) e (C), respectivamente. Nos tempos de 25 e 120 min. observa-se algumas fases precipitadas sugerindo ser as fases α , na cor clara, e TiB₂, γ_2 e NiAl, mais escuras. As duas últimas não discerníveis entre si, confirmando as constatações de SINGH et al (1986) de que não existe uma definição clara entre elas.

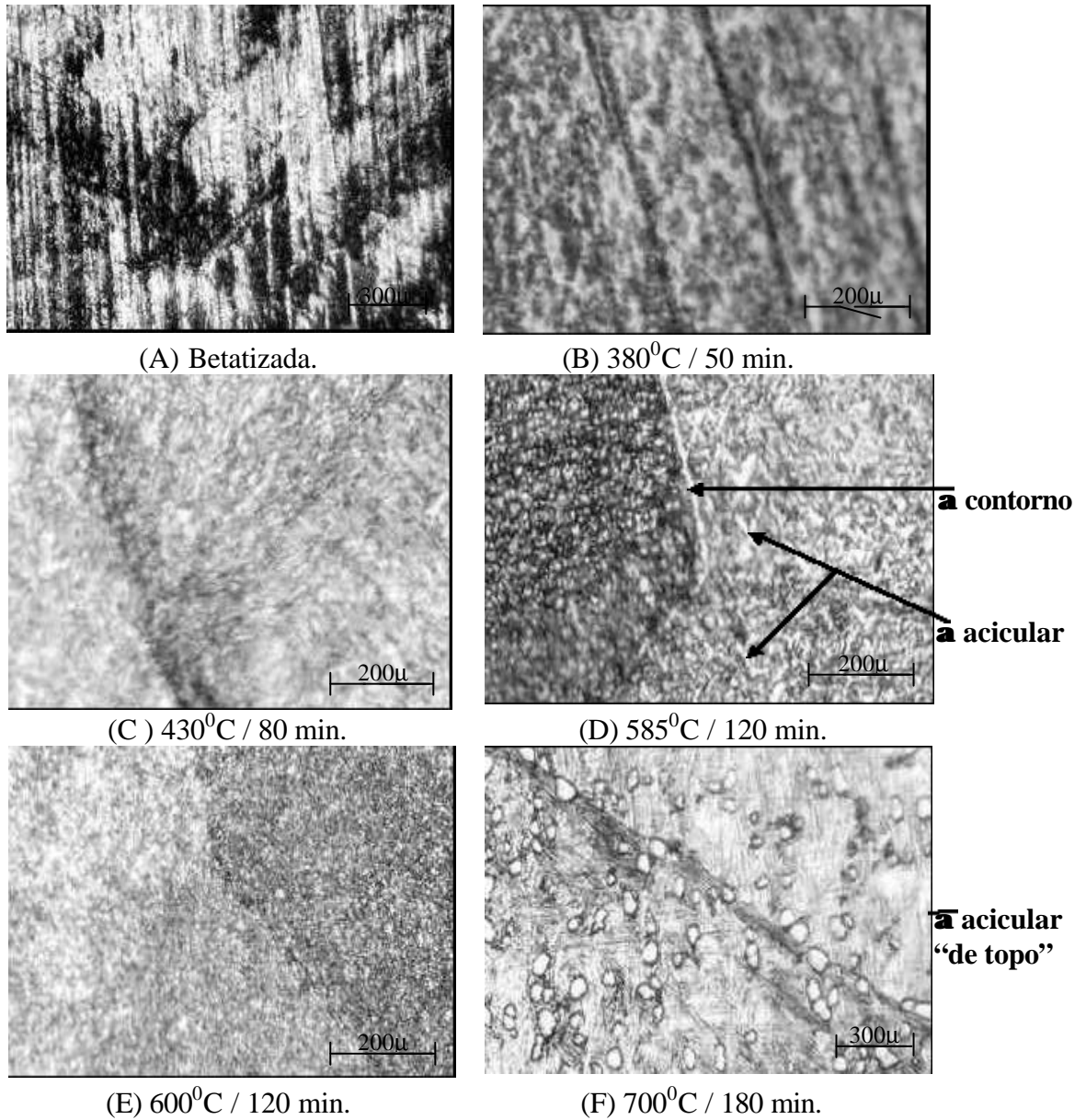


Figura 47 – Análise por microscopia ótica para amostras da liga Cu-Al-Ni-Ti-B envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos.

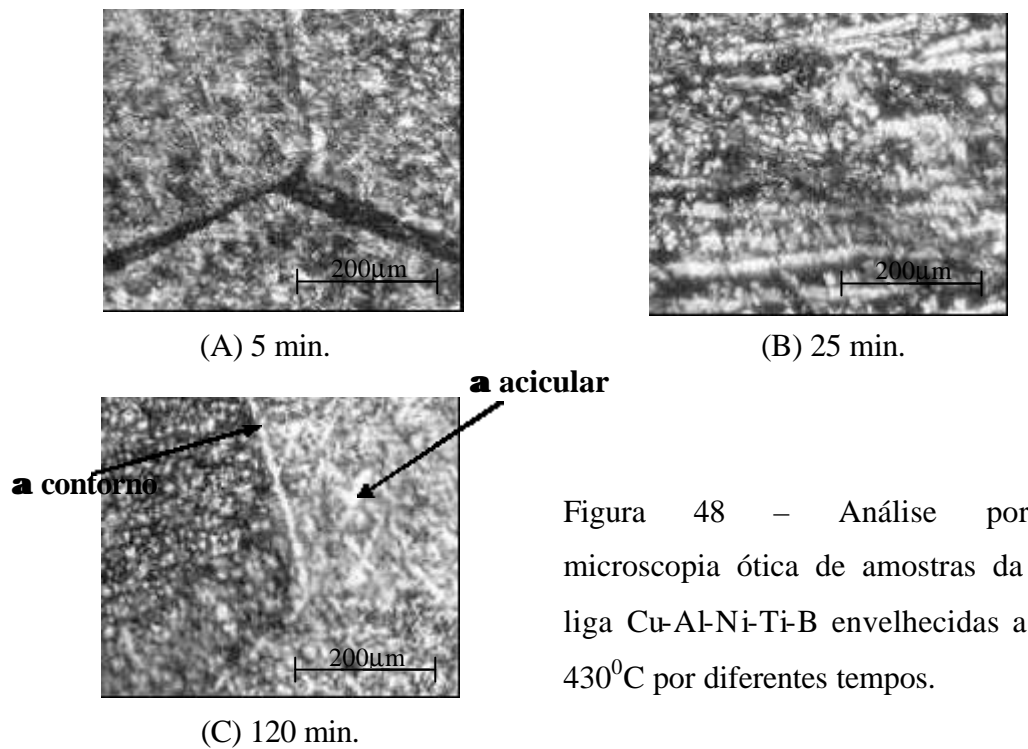


Figura 48 – Análise por microscopia ótica de amostras da liga Cu-Al-Ni-Ti-B envelhecidas a 430⁰C por diferentes tempos.

4.6.5. Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão

A Figura 49 mostra em MEV a morfologia das fases presentes e não revelam correlação com os ensaios de difração de raios-X ou de dureza, sugerindo apenas grande variação morfológica. Não foram nem mesmo notadas de modo seqüenciado textura observadas para os materiais Cu-Al-Ni e Cu-Al-Ni-Mn. Somente no tempo de 20 min. de exposição são observados vestígios do efeito direcional da deformação. A grande estabilidade estrutural deste material justifica a ausência de textura nesta escala de aumento.

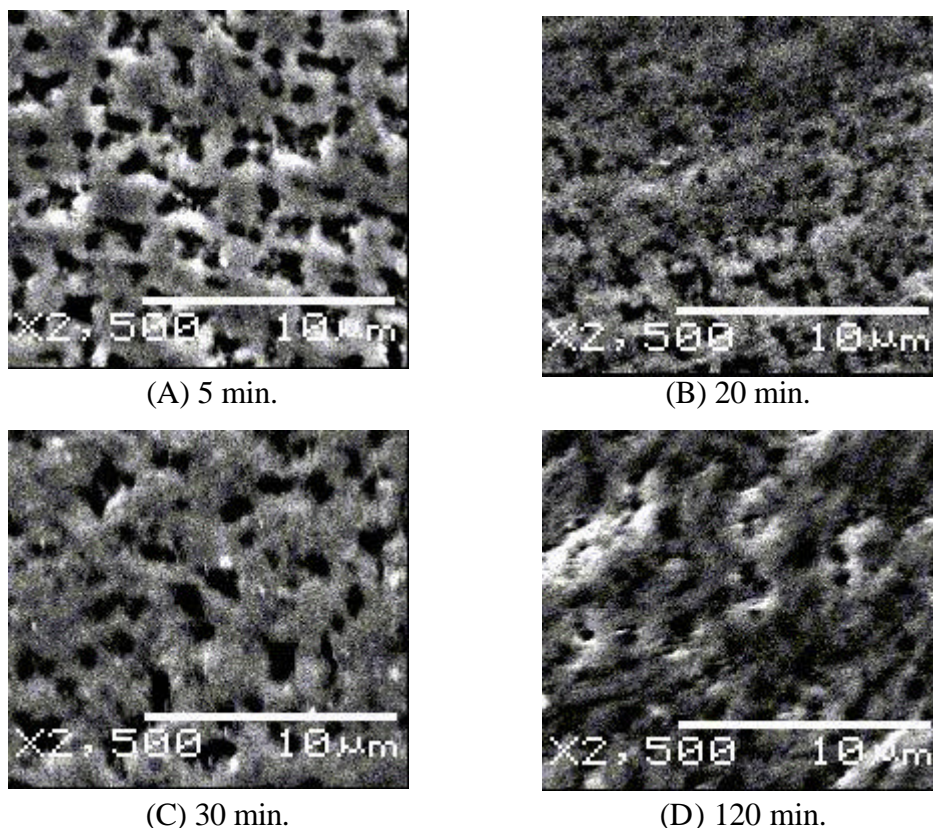


Figura 49 – Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras da liga Cu-Al-Ni-Ti-B envelhecidas a 430⁰C por diferentes tempos.

A Figura 50 indica micrografias originadas de análise em MET das amostras envelhecidas a 430⁰C em diferentes tempos. Observa-se na Figura 50 (A) que com 5 min. de exposição a 430⁰C a fase TiB₂ aparece com dimensão aproximada de 35 μm com morfologia cuboidal sugerindo compatibilidade com as observações de ZÁRUBOVÁ et al. (1997). Para tempos de 30 min. observa-se apenas a fase γ_2 com morfologia globular que vai se modificando, assumindo a forma globo-lamelar com o passar do tempo a 80 min.. Estes resultados estão parcialmente em acordo com estudos de SINGH et al (1985) que observaram a presença desta fase com morfologia globular ou esférica para tempos até 30 min. e morfologia cuboidal para tempos maiores do que 60 min. de exposição a temperaturas entre 500 e 550⁰C.

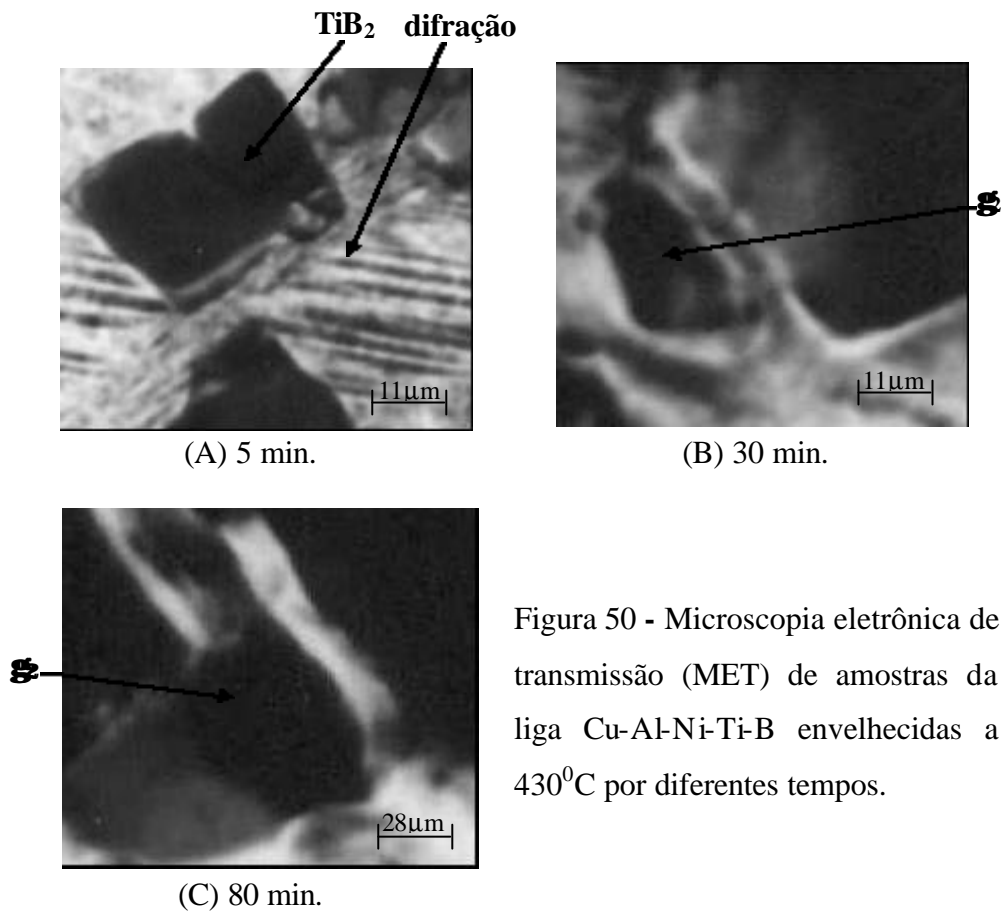


Figura 50 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET) de amostras da liga Cu-Al-Ni-Ti-B envelhecidas a 430⁰C por diferentes tempos.

Pode-se confirmar em MET na Figura 51 a coerência cristalográfica sugeridas pelos parâmetros de rede das fases observadas em difração de raios-X para o material Cu-Al-Ni-Ti-B, indicado na Tabela 11 onde $a_{\beta}(0,604) \approx 2 a_{TiB_2}(0,303)$. A Figura 51 (A) e (B) mostra difração em MET de região indicada sobre a Figura 50 (A) onde se observa que a fase TiB_2 precipita coerentemente na matriz (β) exibindo relação de orientação $\langle 01\bar{1}0 \rangle_{TiB_2} // \langle 013 \rangle_{\beta}$ e $\{0001\}_{TiB_2} // \{100\}_{\beta}$.

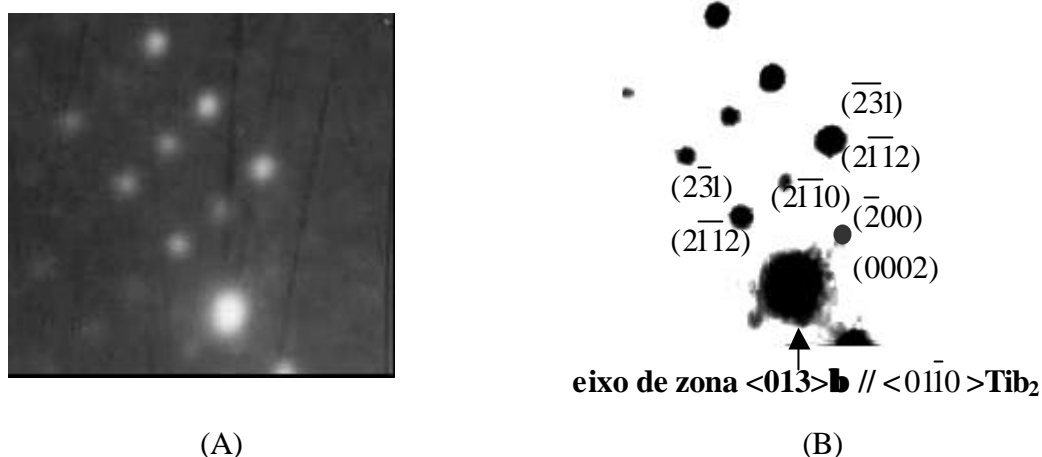


Figura 51 – Difração em MET de amostra da liga Cu-Al-Ni-Ti-B na condição de envelhecida a 430⁰C por 5 min. em região indicada na Figura 50 (A).

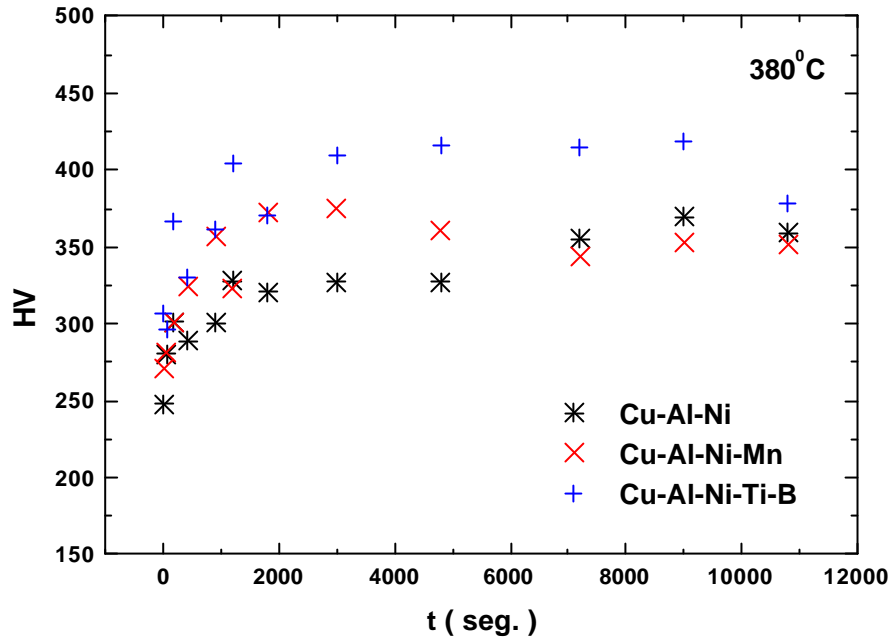
4.7. Cinética empírica

A cinética empírica associada à evolução microestrutural dos diferentes tratamentos térmicos foi levantada com base nos modelos de JOHNSON, MEHL e AVRAMI, 1939 (J-M-A) e FLOREEN e DECKER, 1962 (F-D). O objetivo deste estudo é de tornar previsíveis e controláveis as propriedades mecânicas durante o processamento destas ligas. Devido a simplicidade do ensaio e eficácia dos resultados como indicadores de uma evolução (MORRIS, 1992; MORAWIEC e GIGLA, 1994; LIMA, 2002), a dureza foi escolhida como parâmetro a ser medido ao longo das diferentes seqüências térmicas. A unidade de medida do tempo neste estudo foi o segundo (seg.).

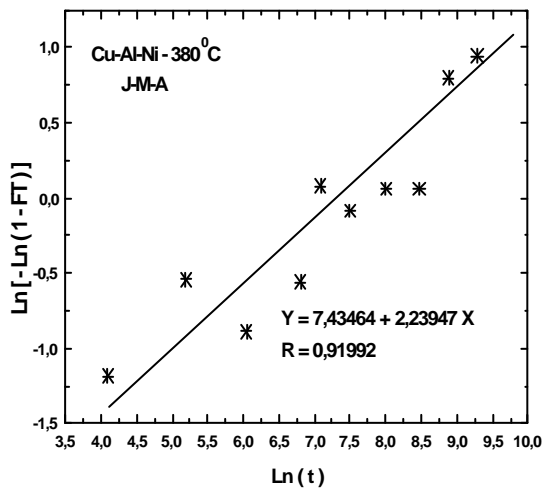
Nas Figuras 52 a 57 estão apresentados em (A) o comportamento mecânico das três ligas, avaliado através da propriedade dureza em função do tempo para cada temperatura. As Figuras (B), (C), (D), (E), (F) e (G) indicam a tendência de ajuste dos dados aos modelos mencionados para cada uma das temperaturas de tratamentos térmicos. As três ligas estudadas, quando envelhecidas a 380⁰C apresentam, como pode ser visto na Figura 52 (A), um endurecimento semelhante. Partindo-se da fase martensita β_1' , a de menor dureza, as ligas vão endurecendo por precipitação das fases α e γ_2 . Após 10800

seg. (180 min.) as ligas Cu-Al-Ni e Cu-Al-Ni-Mn apresentam dureza muito próximas (~325 HV), sendo a dureza do Cu-Al-Ni-Mn ligeiramente superior enquanto que a liga Cu-Al-Ni-Ti-B apresenta dureza da ordem de 425 HV. Este comportamento é o esperado devido ao efeito de endurecimento por solução sólida produzido pelos elementos Mn e Ti-B.

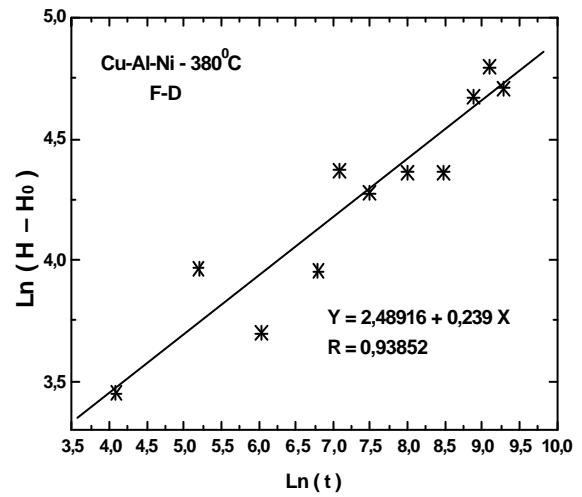
A partir dos valores da fração transformada, os diagramas $\text{Ln}(-\text{Ln}(1-Y))$ versus $\text{Ln}(t)$ foram traçados para determinação dos parâmetros da equação J-M-A (Equação 2) e os diagramas $\text{Ln}(\Delta H)$ versus $\text{Ln}(t)$ para determinação do parâmetro da equação de F-D (Equação 4). Para a liga Cu-Al-Ni, os dois modelos adequaram-se bem e mostram uma cinética de endurecimento única. Os valores experimentais ajustaram-se bem as retas das curvas linearizadas, com fatores de correção de 0,920 (J-M-A) e 0,939 (F-D). As equações para este sistema de liga tratada a 380°C como indicado nas Figuras 52 (B) e (C), são: $Y = 1 - \exp[-(7,43464t)^{2,23947}]$ e $\Delta H = 2,48916t^{0,239}$.



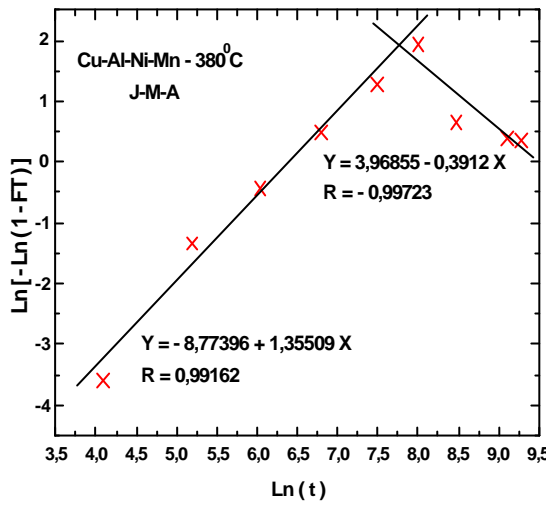
(A)



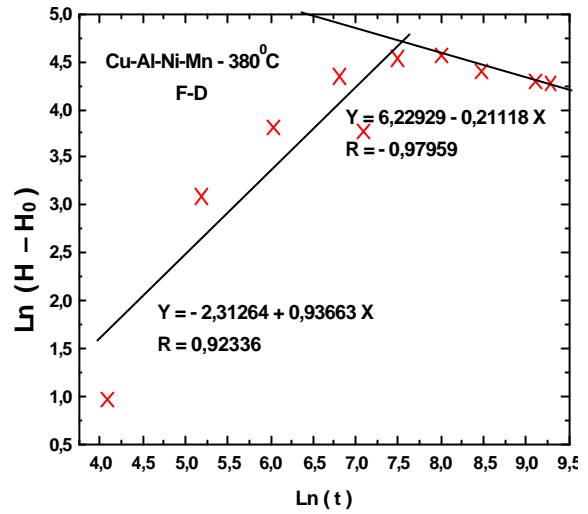
(B)



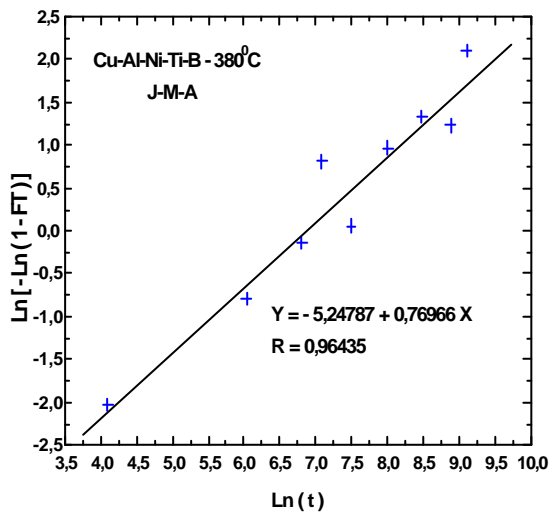
(C)



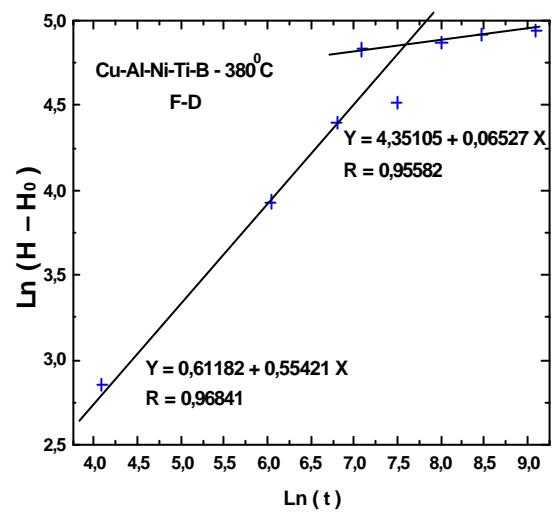
(D)



(E)



(F)



(G)

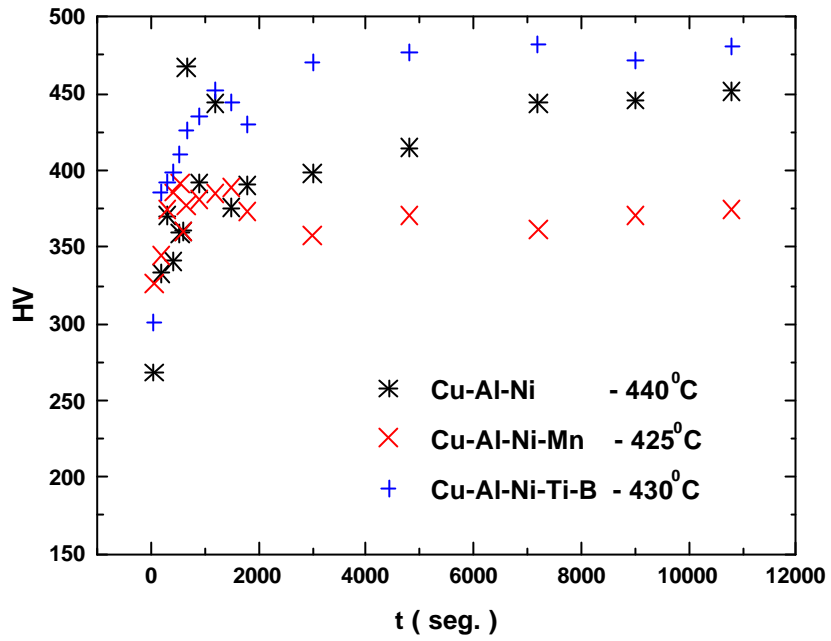
Figura 52 - (A) Variação da dureza com o tempo para as ligas estudadas tratadas na temperatura de 380°C. (B), (C), (D), (E), (F) e (G): distribuição dos valores medidos indicados em (A) segundo os modelos de J-M-A e F-D, sendo: (B) e (C) para o Cu-Al-Ni; (D) e (E) para o Cu-Al-Ni-Mn; e (F) e (G) para o Cu-Al-Ni-Ti-B.

Os valores de “n” e K da equação J-M-A estão dentro de uma faixa normalmente encontrada para decomposição austenita-perlita. Para este tipo de transformação considera-se normal valores entre $0,5 < \text{“n”} < 4$ (FERREIRA, 2002).

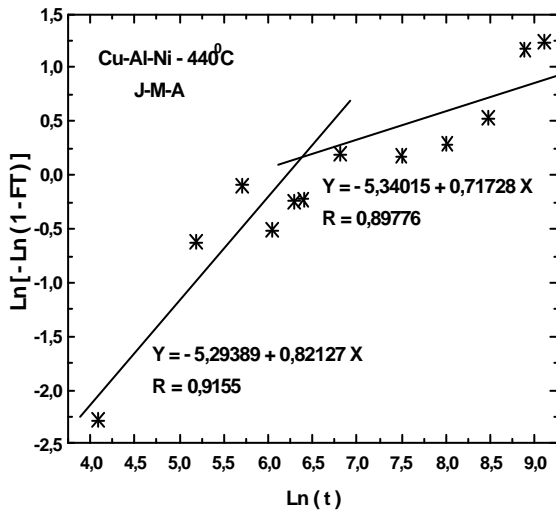
A liga Cu-Al-Ni-Mn, tratada a 380°C apresenta uma dupla cinética, onde uma das retas do diagrama mostrada na Figura 52 (D) e (E) apresentaram declividade negativa que pode ser associada à dissolução parcial de fases ou à recuperação da microestrutura a partir de 2500 seg. (42 min.) de tratamento. Para o primeiro domínio de transformação de fases as equações de J-M-A ($Y = 1 - \exp [-(8,77396t)^{1,35509}]$) e F-D ($\Delta H = -2,31264t^{0,93663}$), os parâmetros empíricos ajustaram-se muito bem aos dois modelos, sendo o J-M-A o mais preciso, com fator de correlação de 0,992. Para o segundo domínio as expressões $Y = 1 - [-(3,96855t)^{-0,3912}]$ e $\Delta H = 6,22929t^{0,21118}$, os parâmetros empíricos também possibilitaram um bom ajuste aos dois modelos, com fatores de correlação 0,997 e 0,980, respectivamente. O fator negativo em ambas as equações justificaram-se ou por dissolução parcial ou recuperação, caracterizando uma pequena queda na dureza.

A liga Cu-Al-Ni-Ti-B tratada a 380°C apresenta, como indicado nas Figuras 52 (F) e (G), cinética única quando a evolução microestrutural é acompanhada pelo modelo de J-M-A. Os pontos experimentais ajustaram-se bem à reta, com coeficiente de correlação de 0,964 que é considerado bom. Segundo este modelo a equação da cinética seria dada por $Y = 1 - \exp [-(5,24787t)^{0,76966}]$. Quando a evolução é acompanhada pelo modelo de F-D, o ajuste dos pontos experimentais se faz a duas retas, gerando duas equações para cinética. Para o primeiro domínio de transformação de fases, com fator de correlação 0,968, a cinética é descrita pela equação $\Delta H = 0,61182t^{0,55421}$. Para o segundo domínio a cinética é descrita pela equação $\Delta H = 4,35105t^{0,06527}$, com fator de correlação igual a 0,956.

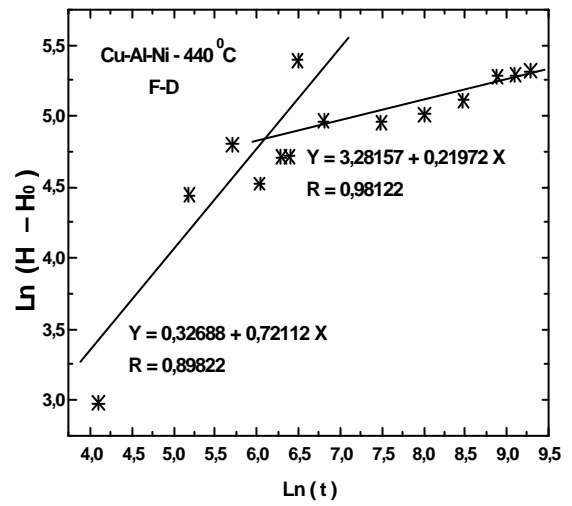
As ligas Cu-Al-Ni, Cu-Al-Ni-Mn e Cu-Al-Ni-Ti-B quando envelhecidas em suas respectivas temperaturas de recristalização, apresentam segundo mostra a Figura 53, uma evolução microestrutural extremamente conturbada devido à superposição dos efeitos de precipitação com recristalização.



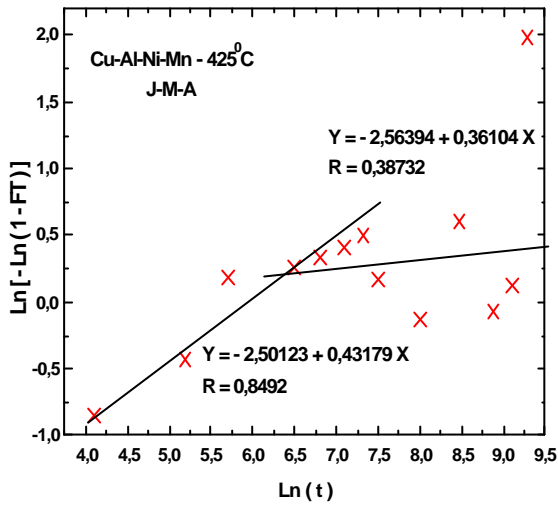
(A)



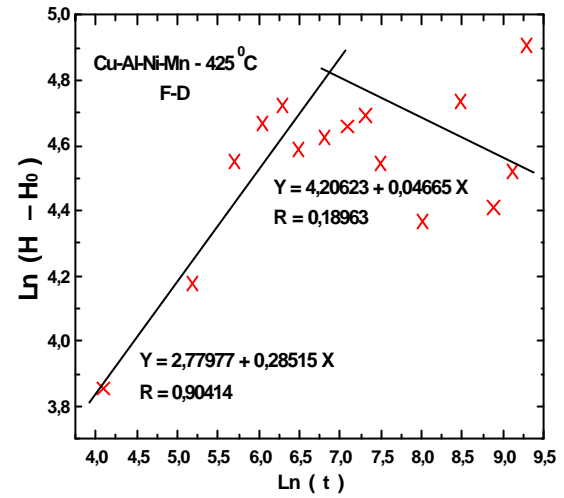
(B)



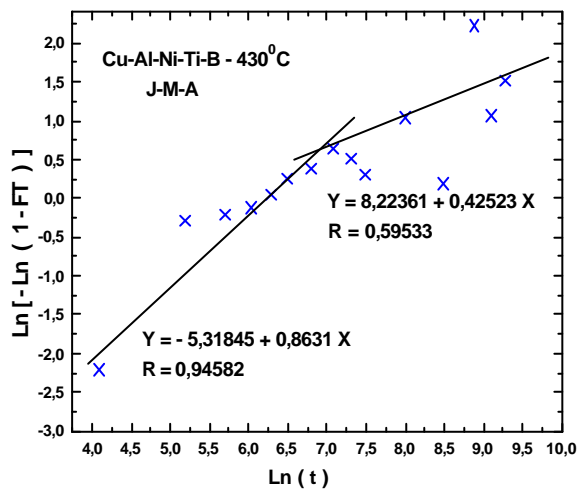
(C)



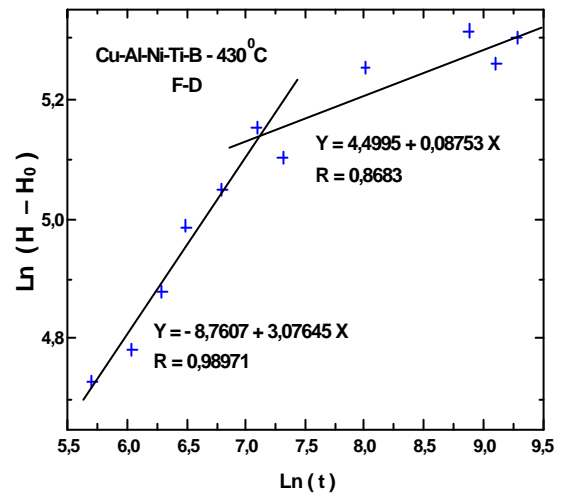
(D)



(E)



(F)



(G)

Figura 53 - (A) Variação da dureza com o tempo para as ligas estudadas tratadas na temperatura de Tx. (B), (C), (D), (E), (F) e (G): distribuição dos valores medidos indicados em (A) segundo os modelos de J-M-A e F-D, sendo: (B) e (C) para o Cu-Al-Ni; (D) e (E) para o Cu-Al-Ni-Mn; e (F) e (G) para o Cu-Al-Ni-Ti-B.

Na Figura 53 (A) verificamos que a liga Cu-Al-Ni quando envelhecida na temperatura de 440⁰C apresenta um endurecimento rápido nos primeiros instantes do envelhecimento. A dureza passa de 270 HV para valores superiores a 450 HV. A partir dos primeiros 1500 seg. (25 min.), a recristalização é iniciada e a dureza cai para valores ainda superiores a 350 HV. Após 1800 seg. (30 min.) de tratamento, com a liga recristalizada, a dureza volta a crescer até valores próximo a 450HV devido ao aumento da fração transformada das fases α , γ_2 e NiAl. Resultado semelhante foi obtido para liga Cu-Al-Ni-Mn, tratada a 425⁰C. A dureza cresce de 325 a 400 HV num tempo inferior a 600 seg. (10 min.). Com a recristalização terminada, a dureza volta a crescer suavemente, tendendo a estabilização em torno do valor 375 HV.

A liga Cu-Al-Ni-Ti-B envelhecida a 430⁰C apresenta um crescimento da dureza maior que as ligas anteriores, muito embora a evolução microestrutural tenha comportamento semelhante. Até os 1500 primeiros segundos (25 min.) a dureza sobe de 275 para 450 HV. Durante a recristalização para 1200 < t < 1800 seg. (ou entre 20 e 30 min.), a dureza cai para 425 HV, aproximadamente. Após 1800 seg. (30 min.) de tratamento, a dureza volta a crescer e se estabiliza em valores próximos a 475 HV.

O material Cu-Al-Ni, como pode ser visto nas Figuras 53 (B) e (C), apresenta segundo o modelo J-M-A a seguinte expressão $Y = 1 - \exp[-(5,29389t)^{0,82127}]$ com fator de correlação de 0,916 e a expressão $\Delta H = 0,32688t^{0,72112}$ com fator de correlação de 0,898 para o modelo F-D. Como se observa, o modelo de J-M-A, apresentou para o primeiro domínio de transformação de fases um melhor ajuste. No segundo domínio a equação J-M-A apresentou-se da seguinte forma $Y = 1 - \exp[-(-5,34015t)^{0,71728}]$ com fator de correlação de 0,898 e a equação de F-D sendo $\Delta H = 3,28157t^{0,21972}$, com fator de correlação de 0,981. Neste caso, também a equação de F-D, os parâmetros empíricos ajustaram-se melhor ao experimento.

As Figuras 53 (D) e (E) mostram para a liga Cu-Al-Ni-Mn que ambos os modelos se ajustaram segundo uma dupla cinética. No primeiro domínio, a equação de J-M-A pôde ser expressa como $Y = 1 - \exp[-(-2,50123t)^{0,43179}]$ e a equação de F-D como ΔH

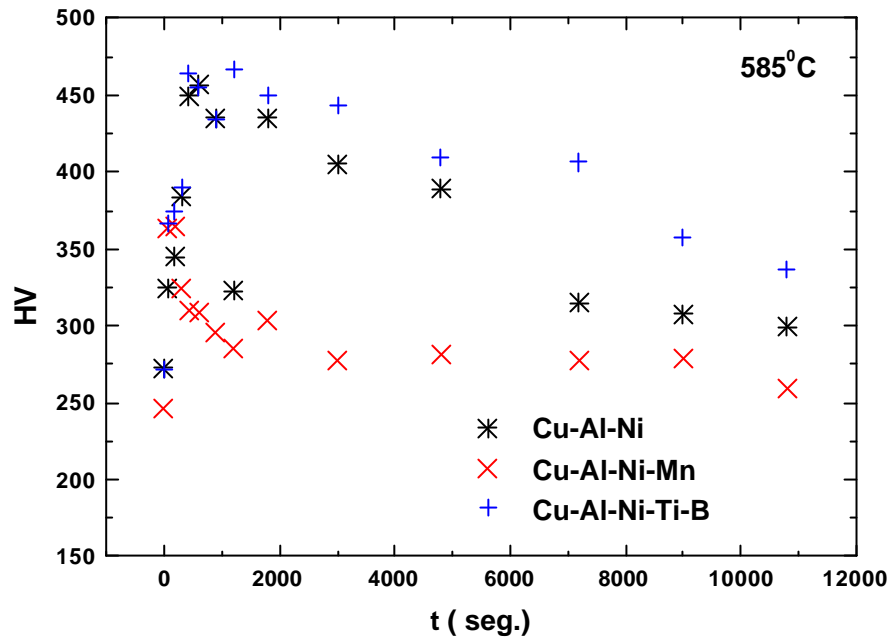
= $2,77977t^{0,28515}$, com fatores de correlação de 0,849 e 0,904, respectivamente. No segundo domínio, estas equações puderam ser expressas como $Y = 1 - \exp[-(-2,256394t)^{0,36104}]$ e $\Delta H = 4,20623t^{0,04665}$, com fatores de correlação de 0,387 e 0,190, respectivamente. Os parâmetros experimentais não apresentaram qualquer ajuste, sugerindo grande perturbação, gerando dispersão de valores experimentais que podem ser atribuídos a simultaneidade de transformações que se estende a tempos maiores.

As Figuras 53 (F) e (G) também indicam para a liga Cu-Al-Ni-Ti-B, dupla cinética para os modelos de J-M-A e F-D. As equações segundo o modelo de J-M-A para o primeiro e segundo domínio foram $Y = 1 - \exp[-(-5,31845t)^{0,8631}]$ e $Y = 1 - \exp[-(8,22361t)^{0,42523}]$ com fatores de correlação de 0,946 e 0,595, respectivamente. O modelo de F-D pôde ser expresso como $\Delta H = -8,7607t^{3,07645}$ e $\Delta H = 4,4995t^{0,08753}$, com fatores de correlação de 0,990 e 0,868, respectivamente. Para este material os parâmetros do modelo de F-D melhor se ajustaram. Nesta temperatura de tratamento e modelos examinados, esta liga foi a que apresentou melhor ajuste para o primeiro domínio de transformação de fases, enquanto no segundo domínio a liga Cu-Al-Ni apresentou melhor aproximação, novamente segundo o modelo de F-D.

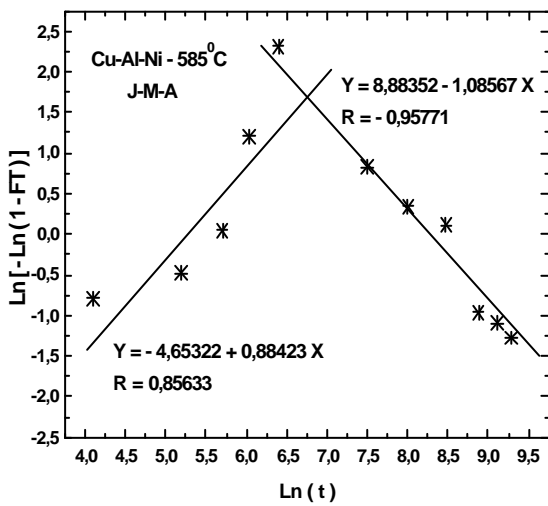
Nas curvas de dureza para amostras envelhecidas a 585°C , mostradas na Figura 54, observa-se para as três ligas estudadas, elevação na dureza até próximo aos 500 seg. (8 min.) de exposição com níveis de dureza entre 250 e 375 HV para a liga Cu-Al-Ni-Mn e entre 275 e 450 HV para as ligas Cu-Al-Ni e Cu-Al-Ni-Ti-B, tendência que não foi observada na temperatura de 430°C . Estas ligas apresentaram duplas cinéticas nos dois modelos estudados. A presença de fases frágeis que precipitaram nos instantes iniciais do tratamento e a posterior dissolução por efeito de exposição à temperatura de tratamento durante o envelhecimento das ligas Cu-Al-Ni e Cu-Al-Ni-Ti-B, podem justificar este comportamento. A presença do Mn por outro lado favoreceu a ductilidade da liga que o continha, gerando um encruamento menor e, por conseqüência, uma menor precipitação durante tratamento. Para a liga Cu-Al-Ni-Mn, o modelo de J-M-A com única cinética, como pode ser visto nas Figuras 54 (D) e (E), teve a seguinte configuração: $Y = 1 - \exp[-(3,04186t)^{-0,50561}]$, com fator de correlação de 0,932 e o modelo de F-D pode ser expresso

como $\Delta H = 6,1433 - t^{-0,31337}$, com fator de correlação de 0,921. Neste caso, o ajuste ao modelo de J-M-A foi significativamente melhor que o modelo de F-D.

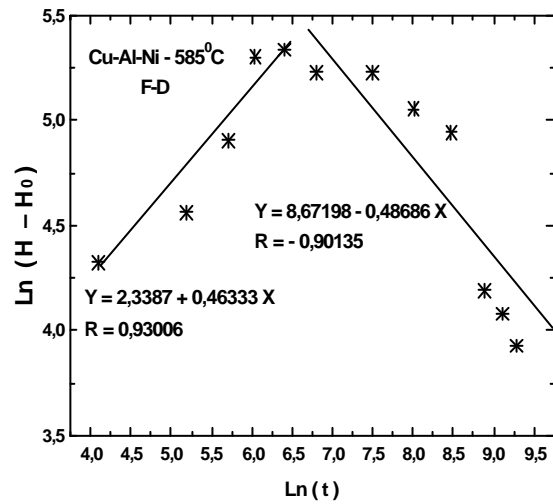
Pelo modelo de J-M-A, para o primeiro domínio de transformação de fases, as equações para as ligas Cu-Al-Ni e Cu-Al-Ni-Ti-B, como indicado nas Figuras 54 (B) e (F), foram as seguintes $Y=1 - \exp[-(-4,65322t)^{0,88423}]$ e $Y = 1 - \exp[-(-2,04539t)^{0,36641}]$, com fatores de correlação de 0,856 e 0,937, respectivamente. Pelo modelo de F-D as equações foram $\Delta H = 2,3387t^{0,46333}$ e $\Delta H = 3,47139t^{0,24558}$ com fatores de correlação de 0,930 e 0,904, respectivamente. Na temperatura de 585^oC, o primeiro domínio da cinética de transformação de fases, os parâmetros que melhor se ajustaram foram: o de J-M-A (0,937) para a liga Cu-Al-Ni-Ti-B e de F-D (0,930) para a liga Cu-Al-Ni. No segundo domínio o modelo de J-M-A para a liga Cu-Al-Ni-Ti-B pôde ser escrito como $Y = 1 - \exp[-(8,88352t)^{-1,0856}]$ e $Y = 1 - \exp[-(9,55999t)^{-1,10303}]$ com fatores de correlação de 0,958 e 0,962, respectivamente. Neste caso os parâmetros do modelo de J-M-A melhor se ajustaram para a liga Cu-Al-Ni-Ti-B. Para o modelo de F-D, as equações para o segundo domínio de transformação de fases foram $\Delta H = 8,67198t^{-0,48686}$ e $\Delta H = 8,79046t^{-0,476}$ com fatores de correlação de 0,901 e 0,940 para as ligas Cu-Al-Ni e Cu-Al-Ni-Ti-B, respectivamente. No segundo domínio de transformação de fases os parâmetros da equação de F-D também melhor se ajustaram para a liga Cu-Al-Ni-Ti-B.



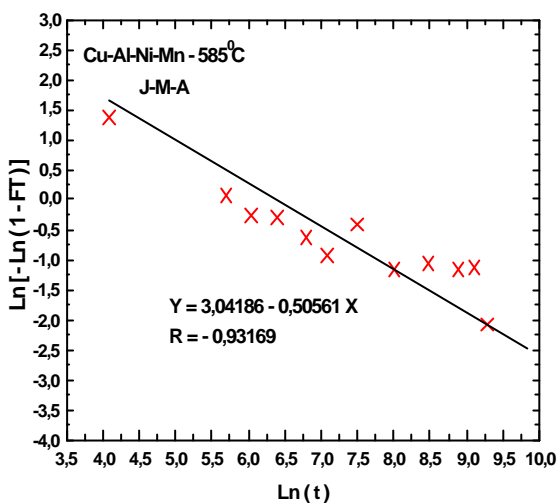
(A)



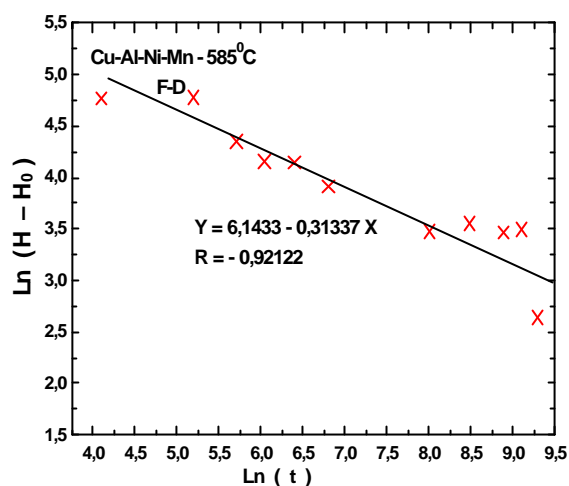
(B)



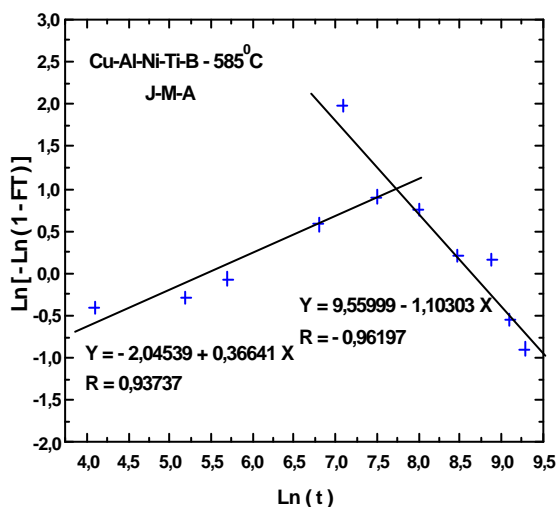
(C)



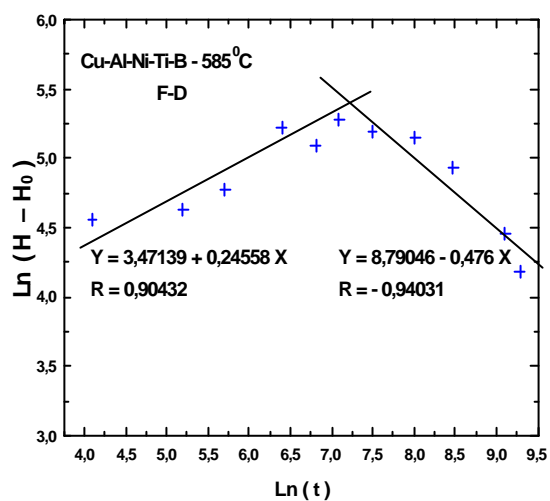
(D)



(E)



(F)



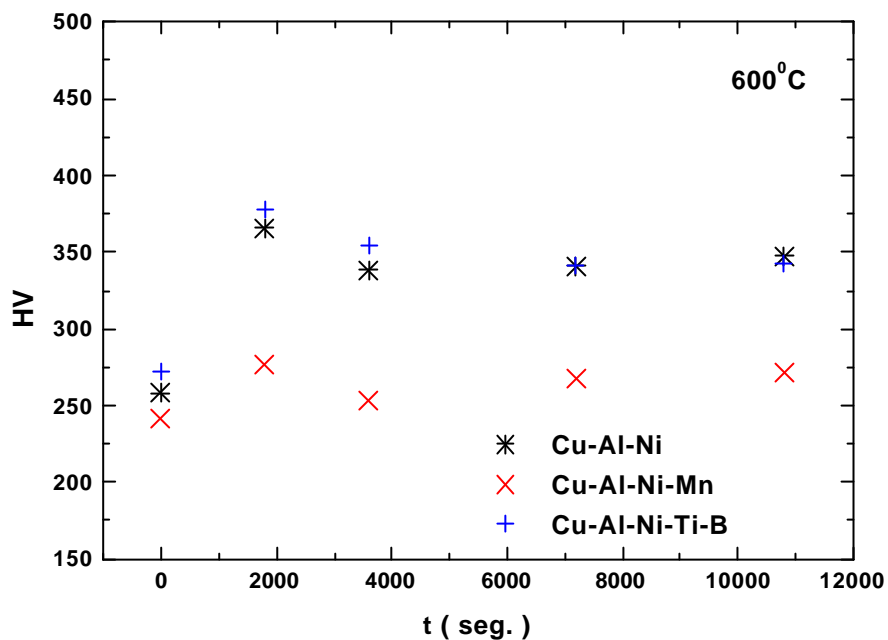
(G)

Figura 54 - (A) Variação da dureza com o tempo para as ligas estudadas tratadas na temperatura de 585°C. (B), (C), (D), (E), (F) e (G): distribuição dos valores medidos indicados em (A) segundo os modelos de J-M-A e F-D, sendo: (B) e (C) para o Cu-Al-Ni; (D) e (E) para o Cu-Al-Ni-Mn; e (F) e (G) para o Cu-Al-Ni-Ti-B.

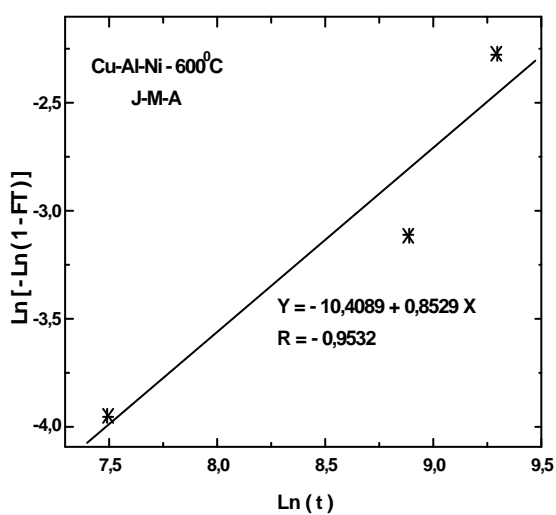
A Figura 55 indica para amostras tratadas a 600⁰C que inicialmente as durezas dos três materiais se mantiveram próximo dos 250 HV. A partir dos 2000 seg. (33 min.) apenas os materiais Cu-Al-Ni e Cu-Al-Ni-Ti-B tiveram significativos aumentos na dureza saltando de 250 para os 375 HV, aproximadamente. Como pode ser visto nas Figuras 55 (B), o material Cu-Al-Ni analisado segundo o modelo J-M-A teve um ajuste com fator de correlação de 0,953 com equação $Y = 1 - \exp[-(-10,4089t)^{0,8529}]$ e um ajuste bom segundo o modelo de F-D com fator de correlação de 0,955 com equação $\Delta H = -5,49056t^{0,83333}$. Os demais materiais foram obtidos razoáveis ajustes com fator de correlação bem próximos, sendo de 0,962 para a liga Cu-Al-Ni-Mn com as seguintes equações: $Y = 1 - \exp[-(-2,3203t)^{0,06737}]$ e $\Delta H = 1,62394t^{0,06164}$; para a liga Cu-Al-Ni-Ti-B com equações $Y = 1 - \exp[-(-14,2964t)^{1,27748}]$ e $\Delta H = -9,01035t^{1,25966}$ com fator de correlação de 0,918.

Para temperatura de tratamento de 700⁰C, a Figura 56 mostra que os materiais Cu-Al-Ni e Cu-Al-Ni-Mn apresentam durezas baixas e uniformes ao longo dos diferentes tempos de tratamento térmico com dureza próximo a 250 HV. A liga Cu-Al-Ni-Ti-B apresenta uma dureza inicial menor, porém crescente até os 4000 seg. (67 min.) de exposição com valores entre 150 e 200HV, aproximadamente. A partir dos 4000 seg. (67 min.) os valores de dureza oscilam em torno de 250 HV apresentando comportamento semelhante às ligas Cu-Al-Ni e Cu-Al-Ni-Mn. Nas três ligas foram observadas cinéticas únicas. Justifica-se pela pouca variação na fração volumétrica de partículas de segunda fase nesta temperatura. Quanto a liga Cu-Al-Ni-Ti-B a uniformidade da cinética a partir de 4000 seg. (67 min.) de envelhecimento é justificada pelo crescimento contínuo na fração volumétrica de TiB₂ e da pouca variação na fração transformada das outras fases, principalmente γ_2 e NiAl. As avaliações dos modelos estão indicadas nas Figuras 56 (B), (C), (D), (E), (F) e (G). Os parâmetros empíricos apresentam ajuste com equação de J-M-A da forma $Y = 1 - \exp[-(-0,56463t)^{0,1037}]$ e $\Delta H = 2,3965t^{0,05143}$ com fatores de correlação de 0,915 e 0,936 para o material Cu-Al-Ni; equações $Y = 1 - [(-0,73917t)^{0,11694}]$ e $\Delta H = 3,14935t^{0,06272}$ com fatores de correlação de 0,986 e 0,993 para a liga Cu-Al-Ni-Mn; e equações $Y = 1 - \exp[-(5,49002t)^{-0,64899}]$ e $\Delta H = 4,65671t^{0,08179}$ e fatores de correlação de 0,994 e 0,995 para a liga Cu-Al-Ni-Ti-B. Como pode ser observado, para esta temperatura

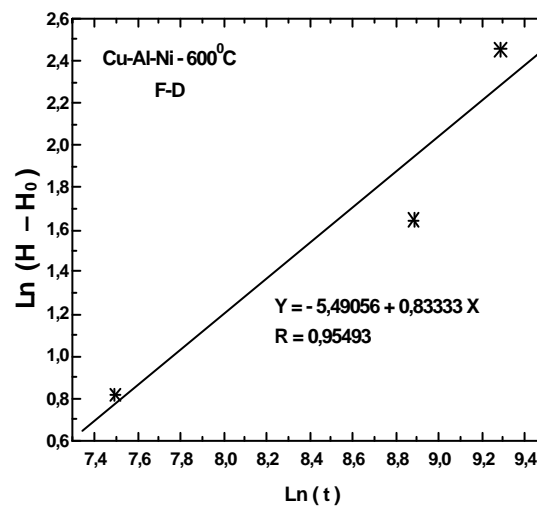
de tratamento, os parâmetros empíricos para ambas as equações (J-M-A e F-D) foram bastante próximos e apresentaram, neste caso, um bom ajuste.



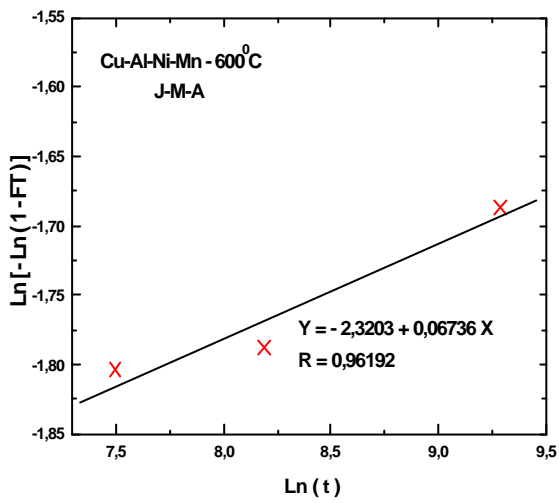
(A)



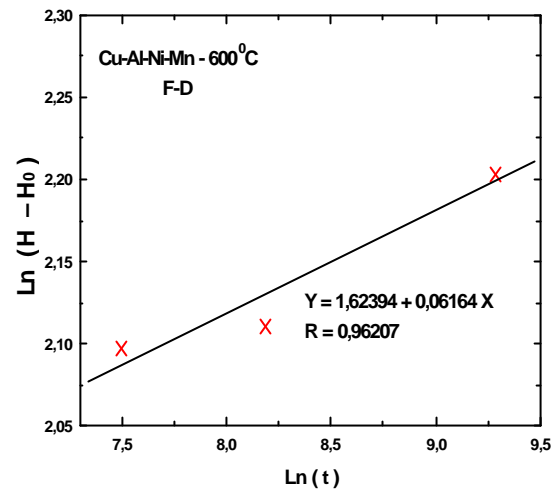
(B)



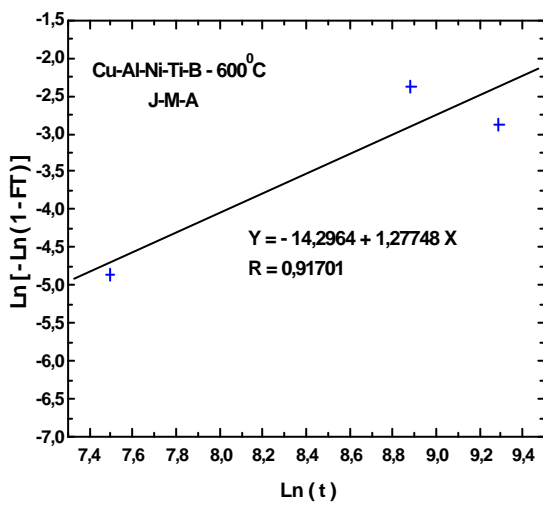
(C)



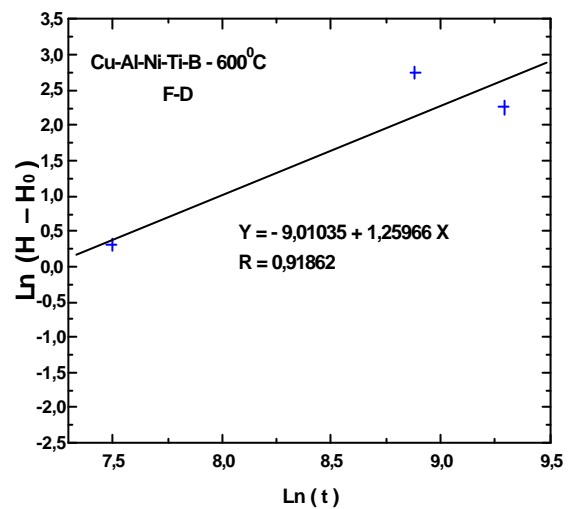
(D)



(E)

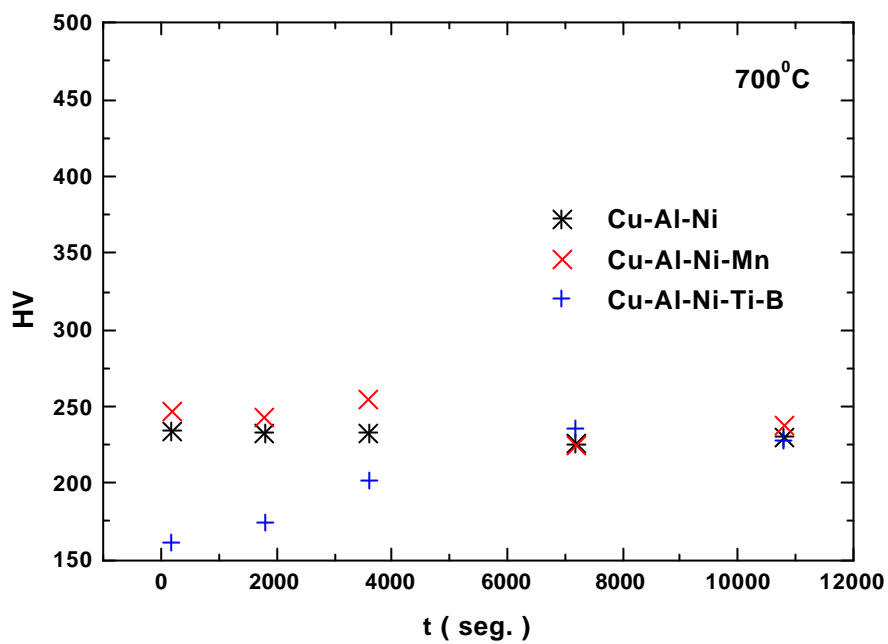


(F)

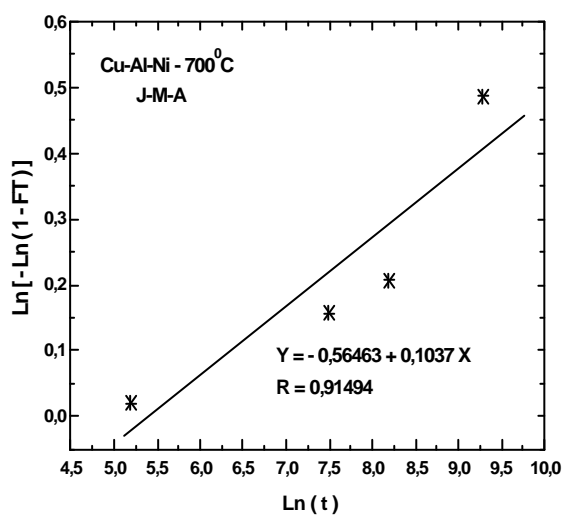


(G)

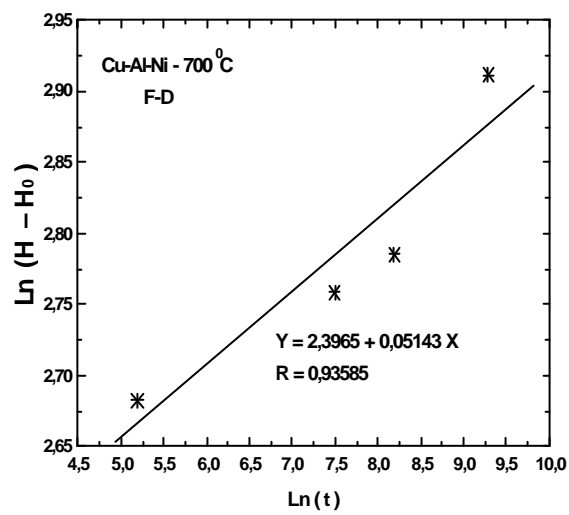
Figura 55 - (A) Variação da dureza com o tempo para as ligas estudadas tratadas na temperatura de 600°C. (B), (C), (D), (E), (F) e (G): distribuição dos valores medidos indicados em (A) segundo os modelos de J-M-A e F-D, sendo: (B) e (C) para o Cu-Al-Ni; (D) e (E) para o Cu-Al-Ni-Mn; e (F) e (G) para o Cu-Al-Ni-Ti-B.



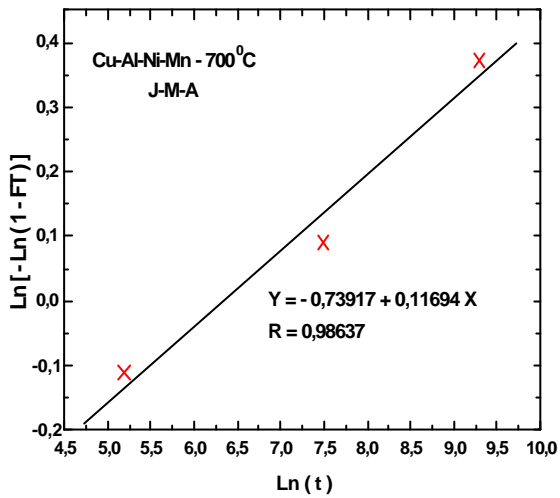
(A)



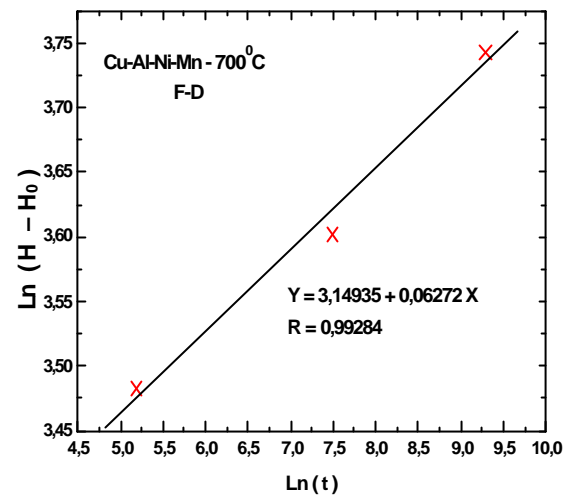
(B)



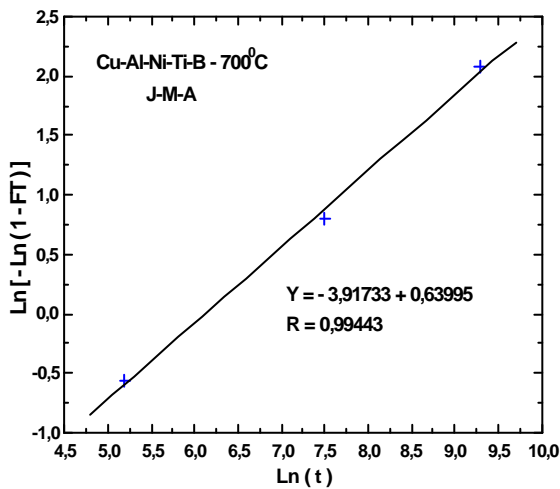
(C)



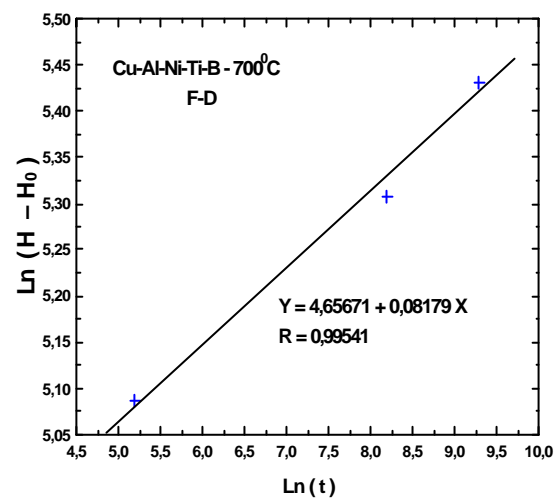
(D)



(E)



(F)



(G)

Figura 56 - (A) Variação da dureza com o tempo para as ligas estudadas tratadas na temperatura de 700°C. (B), (C), (D), (E), (F) e (G): distribuição dos valores medidos indicados em (A) segundo os modelos de J-M-A e F-D, sendo: (B) e (C) para o Cu-Al-Ni; (D) e (E) para o Cu-Al-Ni-Mn; e (F) e (G) para o Cu-Al-Ni-Ti-B.

Como indicado na Tabela 12, com algumas exceções (aonde se chegou a fator de correlação de 0,5 e mesmo de 0,1), de um modo geral, para amostras envelhecidas nas diversas temperaturas, as equações linearizadas pela função logarítmica indicaram razoável aproximação com um fator de correlação em torno de 0,960, para ambos os modelos. Os menores fatores de correlação, em torno de 0,30, foram observados para o material Cu-Al-Ni-Mn na temperatura onde foi observado o efeito mútuo de recristalização e precipitação, naturalmente justificado pelo intenso desordenamento estrutural durante as transformações de fases. Os valores de dureza analisados apresentaram intervalos (Δ HV) de 203, 54 e 187 para os materiais Cu-Al-Ni, Cu-Al-Ni-Mn e Cu-Al-Ni-Ti-B, respectivamente. WILSON (1997), empregando a equação de FLOREEN E DECKER (1962), observou estudando o envelhecimento de uma liga Fe-12Ni-6Mn (aço maraging de alta resistência mecânica), um fator de correlação de 0,999971 para uma oscilação na dureza de até 150 HV. As intensas e numerosas transformações de fases e a natureza não homogênea das transformações nas ligas de cobre do sistema Cu-Al-Ni pôde justificar o ajuste de menor precisão de nosso estudo em relação a este modelo. Considerando-se que um dos objetivos de nosso trabalho é analisar o comportamento termomecânico destas ligas ao longo de diferentes seqüências, o modelo F-D assume grande importância na predição do comportamento destes materiais durante a fabricação de componentes termoativos nesta faixa de temperatura.

Tabela 12 – Fatores de correlação segundo os modelos de J-M-A e F-D.

Fator de correlação			
T(°C)	Liga	J-M-A Y = 1 – exp[(-kt)ⁿ]	F-D DH = (Kt)ⁿ
380	Cu-Al-Ni	0,920	0,939
	Cu-Al-Ni-Mn	0,992	0,923
		0,997	0,980
	Cu-Al-Ni-Ti-B	0,964	0,968 0,956
440	Cu-Al-Ni	0,916 0,898	0,898 0,981
425	Cu-Al-Ni-Mn	0,849 0,387	0,904 0,190
430	Cu-Al-Ni-Ti-B	0,946 0,595	0,99 0,868
585	Cu-Al-Ni	0,856 0,958	0,930 0,901
	Cu-Al-Ni-Mn	0,932	0,921
	Cu-Al-Ni-Ti-B	0,937 0,962	0,904 0,940
600	Cu-Al-Ni	0,953	0,955
	Cu-Al-Ni-Mn	0,962	0,962
	Cu-Al-Ni-Ti-B	0,917	0,919
700	Cu-Al-Ni	0,915	0,936
	Cu-Al-Ni-Mn	0,986	0,993
	Cu-Al-Ni-Ti-B	0,994	0,995

Os valores de “n” obtidos para cada modelo e material nas temperaturas de tratamentos foram tabelados e estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores de “n” segundo os modelos J-M-A e F-D.

T(°C)	Modelo	“n”					
		Cu-Al-Ni		Cu-Al-Ni-Mn		Cu-Al-Ni-Ti-B	
		cinética		cinética		cinética	
		1	2	1	2	1	2
380	J-M-A	2,24	---	1,36	-0,39	0,77	---
	F-D	0,24	---	0,94	-0,21	0,55	0,065
Tx*	J-M-A	0,82	0,72	0,43	0,36	0,63	1,68
	F-D	0,72	0,22	0,29	0,047	3,076	0,088
585	J-M-A	0,88	-1,09	-0,51	---	0,49	-1,10
	F-D	0,46	-0,49	-0,44	---	0,25	-0,48
600	J-M-A	0,85	---	0,067	---	1,28	---
	F-D	0,83	---	0,062	---	1,26	---
700	J-M-A	0,10	---	0,12	---	-0,65	---
	F-D	0,051	---	0,063	---	0,082	---

*Tx=440°C para Cu-Al-Ni; 425°C para Cu-Al-Ni-Mn; 430°C para Cu-Al-Ni-Ti-B.

Com valores de “n” mostrados na Tabela 13 pode-se identificar a ocorrência de algumas alterações nas velocidades das transformações de fases. Aos valores positivos, associados à inclinação crescente da curva Ln x Ln, podem ser atribuídos à atuação predominante de precipitação enquanto os valores negativos, com inclinação decrescente, sugerem recristalização ou dissolução de fases. Na temperatura de 380°C indicada na Figura 52, para a liga Cu-Al-Ni em ambos os modelos e para a liga Cu-Al-Ni-Ti-B para o modelo de J-M-A; e nas temperaturas de 600 e 700°C indicadas nas Figuras 55 e 56 para as três ligas e ambos os modelos, foram observadas cinéticas únicas durante a evolução microestrutural. Esta performance indica uma maior uniformidade nas transformações de fases ao longo do envelhecimento. Duplas cinéticas foram observadas para a liga Cu-Al-Ni-Mn e liga Cu-Al-Ni-Ti-B segundo o modelo F-D na temperatura de 380°C; a 440°C para o material Cu-Al-Ni; 425°C para o material Cu-Al-Ni-Mn; e 430°C para o Cu-Al-Ni-Ti-B, temperaturas estas correspondentes a observação dos efeitos mútuos de recristalização e precipitação, mostrado na Figura 53, e a 585°C, indicada na Figura 54, exceto para o material Cu-Al-Ni-Mn. O primeiro estágio com inclinação crescente, pode ser atribuído à rápida resposta ao efeito da precipitação de fases frágeis. E o segundo estágio, com inclinação decrescente, a atuação da recristalização no caso das primeiras

temperaturas para os respectivos materiais e o início de dissolução da fase α a 585⁰C, podem justificar a mudança de declividade indicada através da variação no valor de dureza com o tempo de tratamento. A determinação de “n” tanto pelo modelo de F-D quanto pelo modelo de J-M-A mostraram tendência de mudança na declividade com razoável concordância.

Os valores relativos de “n” se situam numa média em torno de 0,5 para temperatura até 585⁰C vindo cair próximo a 0,1 a partir de 585⁰C, sendo a transição no comportamento, segundo as Figuras 52 a 56 (A), observados justo para tempos em torno de 1500 seg. (25 min.) de exposição para as ligas Cu-Al-Ni e Cu-Al-Ni-Ti-B e para tempos de cerca de 600 seg. (10 min.) para a liga Cu-Al-Ni-Mn. LELATKO E GIGLA (1994) estudando o processo de envelhecimento de uma liga Cu-13Al-3Ni-0,25Ti-0,06B na temperatura de 200⁰C sugeriram que o valor de “n” estaria em torno de 0,5 para tempos até cerca de 30 horas de exposição, caindo para 0,1 a partir daí. Estes pesquisadores revelaram que o comportamento observado para esta liga atendia a uma relação bastante semelhante a sugerida por F-D indicada pela Equação 3 ($\Delta HV = A_0 t^n$) onde ΔHV corresponde a variação na dureza; A_0 é uma constante; t é o tempo de exposição à temperatura. No modelo de J-M-A “n” normalmente assume o valor $0,5 < n < 4$ para decomposição austenita→perlita (FERREIRA, 2002).

As diferenças na composição química e no estado inicial encruado além das considerações de temperaturas e tempos relativamente maiores aos aqui empregados podem justificar as diferenças entre nossos resultados e os resultados de LELATKO e GIGLA (1994) ao estudarem a liga Cu-13Al-3Ni-0,25Ti-0,06B.

As Tabelas 14, 15 e 16 mostram os valores de dureza medidos e os calculados (obtidos) e os respectivos erros relativos percentuais (e%) dos valores obtidos em relação aos valores medidos para avaliação dos modelos de J-M-A e F-D. Nelas podemos ver que os valores de dureza calculados se ajustaram com boa aproximação para temperaturas até 585⁰C. Nas temperaturas de 600 e 700⁰C estes erros foram relativamente maiores. É nestas temperaturas de envelhecimento que ocorre a dissolução total ou parcial das fases

frágeis como γ_2 e NiAl nos três materiais além da precipitação de TiB₂ na liga com Ti-B. Nestas temperaturas (600 / 700^oC), como mostram as Tabelas 14, 15 e 16, as oscilações de dureza foram de 107 / 4, 30 / 23 e 70 / 74 HV para os materiais Cu-Al-Ni, Cu-Al-Ni-Mn e Cu-Al-Ni-Ti-B, respectivamente. Os piores ajustes foram observados na temperatura de 585^oC para o material Cu-Al-Ni-Mn (e%=12,73) para o modelo de F-D; a 600^oC, para o material Cu-Al-Ni (e%=25) para ambos os modelos. A 700^oC o pior ajuste foi observado para a liga Cu-Al-Ni-Ti-B, modelo de F-D (e%=63,50%). Pudemos concluir que ambos os modelos atenderam com razoável aproximação para temperaturas até 585^oC. A elevação da temperatura a partir de 585^oC fez aumentar a dispersão dos valores medidos em relação aos valores obtidos, sendo mais acentuada para o modelo F-D na liga Cu-Al-Ni-Ti-B.

Tabela 14 - Valores das durezas medidos e obtidos para o Cu-Al-Ni.

T(^o C)	Condição	t(s)	H	e%	T(s)	H	e%	
380	Medidos		355,4	---		369,6	---	
	obtidos	7200	J-M-A	369,63	-4,01	9000	369,63	-0,002
			F-D	349,27	1,72		354,78	4,01
440	Medidos		392,1	---		444	---	
	obtidos	900	J-M-A	398,66	-1,69	7200	439,56	1,0
			F-D	435,80	-11,6		435,96	1,81
585	Medidos		344,8	---		314,9	---	
	obtidos	180	J-M-A	372,51	-8,04	7200	324,57	-3,09
			F-D	363,57	-5,44		325,89	-3,51
600	Medidos		338,4	---		340,8	---	
	obtidos	3600	J-M-A	252,40	25,42	7200	255,38	25,07
			F-D	252,38	25,42		255,35	25,08
700	Medidos		232,8	---		225,7	---	
	obtidos	1800	J-M-A	241,96	-3,93	7200	243,11	-7,71
			F-D	241,87	-3,89		243,06	-7,69

Nota: e%=erro relativo percentual do valor obtido em relação ao valor medido.

Tabela 15 - Valores das durezas medidos e obtidos para o Cu-Al-Ni-Mn.

T(°C)	Condição		t(s)	H	e%	T(s)	H	e%
380	Medidos			324,46	---		353,24	---
	obtidos	J-M-A	420	320,26	1,29	9000	354,10	-0,24
		F-D		307,60	5,20		353,43	-0,053
425	medidos			385,48	---		361,26	---
	obtidos	J-M-A	420	367,26	4,73	720	355,44	1,61
		F-D		369,46	4,16		370,46	-2,55
585	medidos			309,57	---		277,53	---
	obtidos	J-M-A	420	333,29	-7,66	7200	297,27	-7,11
		F-D		348,97	-12,73		305,56	-10,10
600	medidos			276,04	---		267,67	---
	obtidos	J-M-A	1800	287,31	-4,08	7200	288,03	-7,60
		F-D		287,30	-4,08		288,01	-7,60
700	medidos			254,71	---		224,19	---
	obtidos	J-M-A	3600	263,38	-3,40	7200	264,96	-18,19
		F-D		263,16	-3,32		264,89	-18,15

Nota: e%=erro relativo percentual do valor obtido em relação ao valor medido.

Tabela 16 - Valores das durezas medidos e obtidos para o Cu-Al-Ni-Ti-B.

T(°C)	Condição		t(s)	H	e%	t(s)	H	e%
380	medidos			360,73	---		414,69	---
	obtidos	J-M-A	900	367,15	-1,78	7200	418,16	-0,84
		F-D		359,39	0,37		417,90	-0,77
430	medidos			435,01	---		482,39	---
	obtidos	J-M-A	900	437,64	-0,61	7200	482,41	-0,0045
		F-D		---	---		475,27	1,48
585	medidos			433,98	---		409,89	---
	obtidos	J-M-A	900	443,92	-2,29	4800	412,26	-0,58
		F-D		450,46	-3,80		395,66	3,47
600	medidos			353,62	---		341,36	---
	obtidos	J-M-A	3600	283,13	19,94	7200	288,29	15,55
		F-D		283,10	19,94		288,24	15,61
700	medidos			174,58	---		201,94	---
	obtidos	J-M-A	1800	179,92	-3,06	3600	197,49	2,20
		F-D		85,04	51,29		73,70	63,50

Nota: e%=erro relativo percentual do valor obtido em relação ao valor medido.

O modelo J-M-A foi desenvolvido para descrever as transformações de fase no estado sólido do tipo heterogêneo. Exceto para o material Cu-Al-Ni-Mn para a temperatura de 585⁰C, em baixas temperaturas (até 585⁰C), mesmo havendo multiplicidade de transformações, este modelo, que não depende dos mecanismos de transformação, ajustou-se muito bem aos resultados experimentais. No entanto, observa-se (Tabela 12) alternância equilibrada de melhor ajuste entre este modelo e o modelo de F-D até esta faixa de temperatura. Em altas temperaturas (acima de 585⁰C), onde a inércia de endurecimento produzida pela precipitação durante aquecimento é seguida pela dissolução, o modelo de F-D ajusta-se melhor.

5. CONCLUSÕES

Durante a fabricação, a trabalhabilidade a frio foi favorecida: pela laminação prévia a 750⁰C; redução por passes não superando os 5% da espessura; deformação máxima de 15% da espessura.

Durante análise calorimétrica dinâmica foram identificados dois picos característicos de transformações de fase. O primeiro pico foi associado a processos mútuos de precipitação e recristalização e o segundo, a processo de betatização. Foram observadas as precipitações das fases α , γ_2 e NiAl simultaneamente à recristalização em temperaturas próximas a 440⁰C. Em temperaturas próximas a 600⁰C observou-se a dissolução parcial destes precipitados. A fração volumétrica de α diminui com o aumento da temperatura a partir de 585⁰C, temperatura onde parece iniciar o processo de betatização, cujo pico é observado a 600⁰C.

A fase γ_2 de comportamento frágil precipita somente na liga Cu-Al-Ni-Ti-B na condição de betatizada seguida de envelhecimento por 120 min. A 380⁰C a fase γ_2 precipita neste material, não sendo observada nos demais.

Nas temperaturas Tx de 440⁰C para liga Cu-Al-Ni; 425⁰C para liga Cu-Al-Ni-Mn; e 430⁰C para a liga Cu-Al-Ni-Ti-B; observou-se que: a fase γ_2 estava presente nas três ligas, sendo que NiAl foi encontrada em Cu-Al-Ni e Cu-Al-Ni-Ti-B, não tendo sido observada na liga Cu-Al-Ni-Mn.

As fases γ_2 e NiAl apareceram simultaneamente na temperatura de 600⁰C para as três ligas estudadas. Para a liga Cu-Al-Ni-Ti-B a fase TiB₂ além de γ_2 e a NiAl apareceram na temperatura de 700⁰C onde os picos de γ_2 aumentam de intensidade com o tempo, indicando que a solubilização completa deste sistema deve ocorrer além desta temperatura.

O parâmetro de rede “c” da martensita β_1 ’ aumentou em até 2,7% com a introdução dos elementos de liga Mn e Ti-B, sendo mais influenciado pela presença de Ti-B.

Observa-se uma perfeita relação de orientação entre as fases β , γ_2 e NiAl, sendo o parâmetro de rede da fase γ_2 cerca de três vezes maior que o correspondente parâmetro da fase NiAl e o parâmetro da fase β cerca de duas vezes o mesmo parâmetro da fase NiAl. A fase TiB₂ também apresenta uma relação de coerência cristalográfica com a fase β , onde o parâmetro “a” da fase β é cerca de duas vezes o mesmo parâmetro da fase TiB₂.

A fase NiAl precipita coerentemente na interface β / γ_2 exibindo relação de orientação $\langle 111 \rangle_b // \langle 111 \rangle_{g_2} // \langle 111 \rangle_{NiAl}$ e $\{110\}_{NiAl} // \{220\}_b // \{330\}_{g_2}$.

O comportamento avaliado através do perfil de dureza das amostras nas diversas temperaturas de ensaio atendeu, na maioria das vezes, ao comportamento esperado levando-se em conta as fases presentes. Na faixa de temperatura onde ocorreram os efeitos simultâneos de recristalização e precipitação, foram verificados os maiores valores de dureza devido a intensificação das fases frágeis.

A 700⁰C observou-se, mesmo na presença de fases frágeis não totalmente dissolvidas, queda nos valores de dureza. No Material Cu-Al-Ni-Ti-B a elevação na dureza a partir de 80 min. de exposição foi associada à precipitação de um composto intermetálico, TiB₂, não observado nas outras ligas estudadas. TiB₂ precipita

coerentemente na matriz exibindo relação de orientação $\langle 01\bar{1}0 \rangle_{TiB_2} // \langle 013 \rangle_b$ e $\{0001\}_{TiB_2} // \{100\}_b$.

Os processos de recristalização e precipitação que ocorreram simultaneamente nos materiais Cu-Al-Ni, Cu-Al-Ni-Mn e Cu-Al-Ni-Ti-B nas temperaturas de 440, 425 e 430⁰C respectivamente, são de natureza complexa. A simultaneidade produz cinéticas descontínuas, influenciadas por grande número de variáveis empíricas do processo, motivo que dificulta estabelecer um modelo de cinética única reproduzível.

Nas temperaturas de 380⁰C para as ligas Cu-Al-Ni para ambos os modelos e para a liga Cu-Al-Ni-Ti-B segundo o modelo J-M-A; a 585⁰C para a liga Cu-Al-Ni-Mn e a 600 e 700⁰C para as três ligas e ambos os modelos estudados, foram identificadas cinéticas únicas. A 380⁰C para a liga Cu-Al-Ni-Mn, a 440, 425 e 430⁰C para os materiais Cu-Al-Ni, Cu-Al-Ni-Mn e Cu-Al-Ni-Ti-B, respectivamente, e a 585⁰C para as ligas Cu-Al-Ni e Cu-Al-Ni-Ti-B ocorreram duplas cinéticas com inclinação positiva no primeiro estágio e negativa no segundo estágio. O primeiro estágio, com inclinação positiva, foi atribuído à intensa precipitação enquanto o segundo estágio pôde ser associado a transformações de fases envolvendo recristalização ou dissolução.

Os valores de “ n “ variaram a um valor médio de 0,5 para temperaturas até 585⁰C e 0,1 para temperaturas a partir de 585⁰C para os três materiais.

Para baixas temperaturas (até 585⁰C) onde ocorre multiplicidade de transformações de fase, ocorre alternância equilibrada de melhor ajuste entre os modelos de J-M-A e F-D para as três ligas. Para temperaturas acima de 585⁰C onde a inércia de endurecimento é superada dando vez à dissolução, o modelo de F-D ajusta-se melhor.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Explorar as transformações de fases em domínios de temperaturas maiores que a 700°C assim como em tempos maiores do que 180 min.
- Investigar a laminação a quente prévia a laminação a frio em temperaturas mais baixas, como a 450°C , por exemplo.
- Estudar a influência da velocidade de resfriamento sobre a cinética das transformações de fases empregando meio de resfriamento mais brusco.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGAFONOV, V. NAUDOT, P. DUBERTRET, A. e DUBOIS, B. Influence of the aluminium content on the appearance and stability of martensites in the Cu-Al-Ni system. *Scripta Metallurgica*, v.22, p.489-494, 1988.
- ANDRADE, M.S. A study on the substructure copper-based 18R martensites by transmission electron microscopy. Tese de doutorado, Katholieke Universiteit Leuven, Bélgica, 1983.
- ARAÚJO FILHO, O. O. Obtenção e caracterização da liga quaternária β -Cu-Zn-Al-Ni com efeito memória de forma. Dissertação de mestrado. DEMEC / UPFE, 2000.
- ASTM E-112. Standard test method for determining average grain size, 1996.
- ASTM E-92. Standard test method for Vickers hardness of metallic materials, 1987.
- AYDOGDU, A., AYDOGDU, Y. e ADIGUZEL, O. The influence of ageing on martensite ordering and stabilization in shape memory Cu-Al-Ni alloys. *Materials Research Bulletin*, v.32, n.5, p.507-513, 1997.
- BASSELINK, P.A. e SACHDEVA, R.C.L. Applications of shape memory effect. *Journal de Physique IV*, v.5, Supplément au JP III, 12, ICOMAT-95, p.111-116, 1995.
- BROWN, M.E. *Introduction to Thermal Analysis – Techniques and Applications*, Chapman and Hall, New York, 1988.
- CAHN, R. W. e HAASEN, P. *Physical metallurgy*, North-Holland publishing, 3a. ed., London, 487p. 1983.

- CAHN, R.W. Recovery and recrystallization in: CAHN, R.W. Physical Metallurgy. 2nd ed. North-Holland, p.1129-1197, London, 1970.
- CALLISTER, Jr. Introdução a Ciência e Engenharia dos Materiais, Livros Técnicos e Científicos Editora-LTC, 2001.
- CLAREBROUGH, L.M. Deformation and recrystallization of alloys containing two phases, Journal of Science, Res., Série A, v.3, p.72-90, 1950.
- CULLITY, B. D. e STOCK, S.R. Elements of X-ray diffraction. Terceira edição, Prentice-Hall, Inc.USA, 2001.
- DELAEY, L. KRISHNAN, R.W., TAS, H. e WARLIMONT, H. Review – Thermoelasticity, Pseudoelasticity and the memory effect associated with martensitic transformations, Part I, J. Mat. Sci, v.9, p.1521-1534, 1974.
- DIETER, G.E. Mechanical Metallurgy, MacGraw-Hill, Inc., 1961.
- DVORACK, M. A., KUMANO, N., POLAT, S. CHEN, H. e WAYMAN, C. M. Decomposition of a β_1 -phase Cu-Al-Ni alloy at elevated temperature. Scripta Metallurgica, v.17, p.1333-1336, 1983.
- FALLEIROS, I.G.S. Microestruturas de um latão alfa-beta resultantes de encruamento e recozimento. Tese de livre docência, USP, São Paulo, 120p., 1982.
- FERREIRA, R.A.S. Transformação de fase. Aspectos cinéticos e morfológicos, Editora da UFPE, 2002.
- FLOREEN S. e DECKER, R.F. Heat treatment of 18% Ni maraging steel. Transactions of the ASM, v.55, p.518-530, 1962.

- GONZALEZ, C. H. Etude des comportements electro-thermomécaniques et de la stabilisation martensitique d'alliages monocristallins à mémoire de forme base cuivre. Tese de doutorado. L'Institut National Dês Sciences Appliquees de Lyon, França, 178p., 2002.
- GORELIK, S.S. Recrystallization in metal and alloys. Mir. Moscow, p.71-89, 1981.
- HARRISON, J.D. e HODGSON, D.E. Use of TiNi in mechanical and electrical connectors. In: Shape memory effect in alloys. Editado por Jeff Perkins, London, p.517-524, 1975.
- HOMMA, T. Type and mechanical characteristics of shape memory alloy. In: Shape memory alloy, Funakubo, H., Gordon and Breach Science Publishers, London, England, p.61-175, 1987.
- HONEYCOMBE, R.W.K. e BOAS, W. The deformation and recrystallization of an alloy containing two phases, Journal of Science, Res., Série A, v.1, p.70-84, 1948.
- HORNBOGEN, E. Electron microscopical investigation of the recrystallisation of alloys in wich precipitation can occur. Praktische Metallographie, v.7, p.349-360, 1970.
- HORNBOGEN, E. e KÖSTER, U. Recrystallization of two-phase alloys. In: Haesser, F. Recrystallization of metallic materials. Dr. Riederer Verlag, Stuttgart, p.159-194, 1978.
- HURTADO, I. RATCHEV, P. VAN HUMBEECK, J. DELAEY, L. A Fundamental study of the X-phase precipitation in Cu-Al-Ni-Ti-(Mn) shape memory alloys. Acta Materialia, v.44, n.8, p.3299-3306, 1996.

- JOHNSON, W. e AVRAMI, R. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Trans. AIME*, v.135, 416-422, 1939.
- KAINUMA, R., TAKAHASHI, S. ISHIDA, K. Thermoelastic martensite and shape memory effect in ductile Cu-Al-Mn alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A.*, v.27A, p.2187-2195, 1996.
- KENNON, N.F., DUNNE, D.P. e MIDDLETON, L. Ageing effects in copper-based shape memory alloys. *Metallurgical Transactions A*, v.13A, p.551-555, 1982.
- KÖSTER, U. Recrystallization involving a second phase. *Metal Science*, v.8, p.151-160, 1974.
- KURDYUMOV, G.V. e KHANDROS, L.G. On the thermoelastic equilibrium in martensitic transformations. *Doklady Akademii Nauk Ssr*, v.66, p.211-214, 1949.
- LELATKO, J. e MORAWIEC, H. Effect of NiAl precipitation on shape memory of Cu-Zn-Al-Ni alloy. *Journal of Materials Science*, v.31, p.2767-2773, 1996.
- LI, W. Z. e ZHOU, J. P. in: TANG, S. M., CHUNG, C. Y. e LIU, W. G. Preparation of Cu-Al-Ni based shape memory alloys by mechanical alloying and powder metallurgy method. *Journal of Materials Processing Technology*, v.63, p.307-312, 1997.
- LIMA, E. P. R. Estudo da cinética de recristalização da liga de alumínio AA8011 na condição H18. Dissertação de mestrado. UFPE, Recife, agosto-2002.
- MÄDER, K. e HORNBOGEN, E. Systematics of recrystallisation micromechanisms in $\alpha + \beta$ brass. *Scripta Metallurgica*, v. 8, p.979-984, 1974.

- MORAWIEC, H. e GIGLA, M. Effect of ageing on shape memory in Cu-Al-Ni alloy with Ti + B additions, *Acta Metallurgica et Materialia*, v.42, p.2683-2686, 1994.
- MORAWIEC, H. GIGLA, M. Effect of ageing on TWME in Cu-Al-Ni alloy. *Journal de Physique IV, Colloque C8 Supplément au J. de Physique III*, v.5, décembre, 1995.
- MORRIS, M. A. e GUNTER, S. Effect of heat treatment and thermal cycling on transformation temperature of ductile Cu-Al-Ni-Mn-B alloys. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.26, p.1663-1668, 1992.
- MORRIS, M. A. e LIPE, T. Microstructural influence of Mn additions on thermoelastic and pseudoelastic properties of Cu-Al-Ni alloys. *Acta Metallurgical and Materialia*, v.42. n.5 p.1583-1594, 1994.
- MORRIS, M. A. High temperature properties of ductile Cu-Al-Ni shape memory alloys with boron additions. *Acta Metallurgical and Materialia*, v.40, n.7, p.1573-1586, 1992.
- NISHIYAMA, Z. *Martensitic transformation*, Academic Press, p.14-79, 1978.
- PADILHA e SICILIANO JÚNIOR, 1996. Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura. *ABM*, São Paulo, 158p., 1996.
- PELOSIN, V. e RIVIÈRE, A. Structural and mechanical spectroscopy study of the β_1' martensite decomposition in Cu-12%Al-3%Ni (wt%) alloy. *Journal of Alloy and Compounds*, v.268, p.166-172, 1998.
- PICORNEL, C. PONS, J. e CESARI, E. Effects of thermal ageing in β -phase in Cu-Al-Ni single crystals. *Journal de physique IV, Colloque C5, Supplément au Journal de Physique III*, p. 323-328, nov. 1997.

- POTAPOV, P. L. The elastic energy induced by martensitic transformation in NiMn(Ti). *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.31, n.9, p.1243-1248, 1994.
- RECARTE, V. e PÉREZ-SÁEZ, R. B. Evolution of martensitic transformation in Cu-Al-Ni shape memory alloys during low-temperature aging. *J. Mater. Res.*, v.14, n.7, p., 1999.
- RECARTE, V. PÉREZ-SÁEZ, R. B. BOCANEGRA, E. H. NÓ, M. L. e SAN JUAN, J. Dependence of the martensitic transformation characteristics on concentration in Cu-Al-Ni shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A-273*, p.380-384, 1999a.
- RECARTE, V., HURTADO, I. HERREROS, J., NÓ, M. L., SAN JUAN, J. Precipitation of the stable phases in Cu-Al-Ni shape memory alloys. *Scripta Materialia*, v.34, n.2, p.255-260, 1996.
- REED-HILL, R. E., *Physical metallurgy principles*, D. Van Nostrand Company, USA, Second Edition, 1973.
- RODRIGUEZ, P. e GUENIN, G. Thermal ageing behaviour and origin of a Cu-Al-Ni shape memory alloy. *Materials Science and Engineering*, v.A129, p.273-277, 1990.
- SCHERNGELL, H., SCHNABL, A. e KNEISSL, A.C. Microstructural changes in Cu-Al-Ni shape memory alloys. *Prakt. Metallogr.*, v.37, n.3, p.160-172, 2000.
- SEGUÍ, C. PONS, J., CESARI, E., MUNTASELL, J., FONT, J. Characterization of a hot-rolled Cu-Al-Ni-Ti shape memory alloy. *Materials Science and Engineering*, v.A273-275, p.625-629, 1999.

- SHIMIZU, K. e OTSUKA, K. Optical and electron microscope observations of transformation and deformation characteristics in Au-Al-Ni MARMEN alloys. In Shape memory effect in alloys. Editado por Jeff Perks, Califórnia, USA, p.59-87, 1975.
- SHIMIZU, K. E TADAKI, T. Shape memory effect mechanism. In Shape memory alloys, Funakubo, H., Gordon and Brech Science Publishers, London, p.1-60, 1987.
- SINGH, J. CHEN, H. Decomposition of the γ_2 phase in a Cu-Al-Ni shape memory alloy at elevated temperatures. Scripta Metallurgica, v.19, p.887-890, 1985.
- SINGH, J., HAYDEN, C. e WAYMAN, C.M. Transformation sequence in a Cu-Al-Ni shape memory alloy at elevated temperatures, Metallurgical Transactions A, v.17A, p.65-72, 1986.
- SOUZA, S. A. Ensaio mecânicos de materiais metálicos. Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 1989.
- VAN VLACK, L.H. Elements of Materials Science, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1964.
- VOLTA, A.R. Recristalização do cobre com 99,5% de pureza, laminado a frio e fatores que influenciam a energia de ativação do processo. Dissertação de mestrado. Centro Técnico Aeroespacial-ITA, São José dos Campos, 173p., 1973.
- WAYMAN, C.M. e HARRISON, J.D. The origin of shape memory effect, Journal of Metals, v.36, p.26-28, 1989.
- WILSON, E.A. Quantification of age hardening in an Fe-12Ni-6Mn alloy. Scripta Materialia, v.36, n.10, p.1179-1181, 1997.

www.aerofit.com, sma, dezembro, 2002.

www.innovations.copper.org, shape memory, dezembro, 2002.

www.nitinol.com, applications, dezembro, 2002.

www.sma.com, dezembro, 2002.

ZARUBOVÁ, N. GEMPERLE, A. e NOVÁK, V. Initial stages of γ_2 precipitation in an aged Cu-Al-Ni shape memory alloy. *Materials Science and Engineering A-222*, p.166-174, 1997.