

CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI
EIZI TOZAKI

**ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE UMA LIGA Cu-Zn-Al
COM MEMÓRIA DE FORMA**

São Bernardo do Campo

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

EIZI TOZAKI

**ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE UMA LIGA Cu-Zn-Al
COM MEMÓRIA DE FORMA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro Universitário da FEI para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica Área de Concentração Materiais e Processos, orientado pelo Prof. Dr. Francisco Ambrozio Filho.

São Bernardo do Campo

2010

Tozaki, Eizi

Análise microestrutural de uma liga cu-zn-al com memória de forma / Eizi Tozaki. São Bernardo do Campo, 2010.

120 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário da FEI.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Ambrozio Filho

1. Liga Cobre-Zinco-Alumínio. 2. Espectrometria de Energia Dispersiva. 3. Temperatura de Início de Transformação Martensítica.
I. Ambrozio Filho, Francisco, orient. II. Título.

CDU 669.35



Centro Universitário da FEI

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO ATA DA BANCA JULGADORA

PGE- 10

Programa de Mestrado de Engenharia Mecânica

Aluno: Eizi Tozaki

Matrícula: 207103-3

Título do Trabalho: Análise Microestrutural de uma Liga Cu-Zn-Al com Memória de Forma.

Área de Concentração: Materiais e Processos

Orientador: Prof. Dr. Francisco Ambrozio Filho

Data da realização da defesa: 31 / maio / 2010

A Banca Julgadora abaixo-assinada atribuiu ao aluno o seguinte:

APROVADO

REPROVADO

São Bernardo do Campo, 31/05/2010

MEMBROS DA BANCA JULGADORA

Prof. Dr. Francisco Ambrozio Filho

Ass.: Francisco Ambrozio Filho

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Ass.: Rodrigo Magnabosco

Prof. Dr. Jesualdo Luiz Rossi

Ass.: Jesualdo Luiz Rossi

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

**ENDOSSO DO ORIENTADOR APÓS A INCLUSÃO DAS
RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA**

Francisco Ambrozio Filho

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Agenor de Toledo Fleury
Prof. Dr. Agenor de Toledo Fleury

Aos meus irmãos e aos meus
verdadeiros companheiros de
estudo e de trabalho.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradecemos a Deus por ter-nos ajudado a vencer os obstáculos que surgiram durante a realização deste trabalho.

Agradecemos ao Prof. Dr. Francisco Ambrozio Filho pela orientação, paciência e compreensão das dificuldades.

Aos professores, Dr. Rodrigo Magnabosco, Dr. Flávio Beneduce, Dr. Roberto Bortolussi, Dr. Ricardo Hauch Ribeiro de Castro, pelos ensinamentos em sala de aula e contribuições na concepção desta dissertação.

Aos Srs. Vlamir Anaia Rodrigues, Daniel Barduzzi Tavares e Geleci Ribeiro da Silva do Centro de Laboratório de Materiais da FEI, pelo auxílio na realização de ensaios.

As pessoas da Biblioteca da FEI pela presteza na busca de literatura e orientação na descrição do trabalho.

A Mercedes-Benz do Brasil Ltda. pela permissão na utilização de seus laboratórios.

A todas as pessoas que, nos incentivaram e ou auxiliaram na concepção deste trabalho e que foram aqui omitidas.

Os processos empírico - analíticos são necessários como preliminares, embora não sejam suficientes como solução definitiva.

Albert Einstein

RESUMO

Este trabalho apresenta microestruturas resultantes de tratamentos térmicos e mecânicos de uma liga cobre-zinco-alumínio com memória de forma, fundida e homogeneizada, de composição nominal cobre-25zinco-3alumínio (massa percentual). A liga é laminada a frio com reduções em área de 15 a 60 por cento. Após conformação as amostras sofrem aquecimento a temperaturas de 400 a 600 graus Celsius durante uma hora, e resfriamento em água, para estudo da recristalização. Amostras não conformada são aquecidas para betatização da fase alfa a temperaturas de 700 a 950 graus Celsius e resfriadas em água. Nos tratamentos de betatização ocorrem as fases alfa e beta nas temperaturas de 700 a 900 graus Celsius, diminuindo a fase alfa com a temperatura. O ensaio por espectrometria de energia dispersiva determina a composição das fases de amostras aquecidas a várias temperaturas. Os valores de porcentagem de zinco e alumínio na fase beta são utilizados para cálculos da temperatura de início de transformação martensítica em uma expressão matemática, cujos resultados estão em boa concordância com os encontrados no ensaio por calorimetria exploratória diferencial. A fração volumétrica e composição das fases, resultantes de tratamentos térmicos, são comparadas com as calculadas pelo programa Thermo-Calc[®], de onde se conclui que os dados calculados por este programa são bastante úteis, na falta de cortes isotérmicos e isopletras de diagramas ternários experimentais nas condições de temperatura e composição de interesse.

Palavras-chave: Liga cobre-zinco-alumínio. Espectrometria de energia dispersiva. Temperatura de início de transformação martensítica.

ABSTRACT

This work is a microstructural evaluation of a cast, cold rolled and heat treated copper-25zinc-3aluminium (weight percent) shape memory alloy. Reduction in cross-sectional area of 15, 30, 40 and 60 percent is performed by cold rolling on the alloy. After deformation the samples are heated at temperature of 400, 500, 600 degrees Celsius for 1 h and quenched in water for recrystallization study. Cast and homogenized samples are betatized at temperatures of 700, 750, 800, 850, 900, 950 degrees Celsius and water quenched. In the betatizing temperature range from 700 to 900 degrees Celsius the alpha phase remains. At higher temperatures the amount of alpha phase decreases and the coarsening of beta grains occurs. The energy-dispersive spectrometry provides the phases composition of samples after treatment at various temperatures. The values of zinc and aluminum content in the beta phase are used in a mathematical expression in order to predict the martensite start temperature. The results are in good agreement with the martensite start temperature obtained from differential scanning calorimetry. The phase fraction and phase composition after heat treatments are compared with those calculated by Thermo-Calc[™] software.

Key words: copper-zinc-aluminum alloy. Energy-dispersive spectrometry. Martensite start temperature.

LISTA DE SÍMBOLOS

A_f - Temperatura do final da transformação martensita-austenita

A_s - Temperatura de início da transformação martensita-austenita

® - Marca registrada

M - Martensita

M_f - Temperatura do final da transformação martensítica

M_s - Temperatura de início da transformação martensítica

T - Temperatura

™ - Marca registrada

α - Fase alfa

β - Fase beta

γ - Fase gama

ε - Incremento no comprimento

σ - Tensão de tração

LISTA DE ABREVIATURAS

bcc - Estrutura cúbica de corpo centrado

BPW – Massa da fase por massa do sistema

Calphad - Cálculo de diagrama de fases

CCC - Estrutura cúbica de corpo centrado

CFC - Estrutura cúbica de faces centradas

DSC - Calorimetria diferencial de varredura

EDS - Espectrometria de energia dispersiva

fcc - Estrutura cúbica de face centrada

Gew. % - Porcentagem em massa

IACS - Padrão internacional de cobre recozido

ICP-OES - Espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado

MEV - Microscópio eletrônico de varredura

MO - Microscópio Óptico

RPM - Rotações por minuto

SER - Referência dos elementos ao seu estado padrão

SGTE - Dados térmicos de grupo científico Europa

TRC - Tempo temperatura transformação com resfriamento contínuo

TTT - Tempo temperatura transformação (transformação isotérmica)

wt.% - Porcentagem em massa

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Efeito memória de forma	13
1.2 Liga Cu-Zn-Al	13
1.3 Escopo do trabalho	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Conformação	16
2.2 Recristalização	16
2.2.1 Recuperação e recristalização.....	16
2.2.2 Aquecimento para recristalização.....	17
2.2.3 Nucleação e crescimento de novos grãos.....	18
2.2.4 Taxa de nucleação e taxa de crescimento dos núcleos.....	19
2.2.5 Crescimento dos grãos.....	19
2.2.6 Avaliação da recristalização.....	21
2.3 Produtos de betatização	21
2.3.1 Martensita.....	21
2.3.2 Transformação martensítica.....	21
2.3.3 Efeito memória de forma.....	23
2.3.4 Pseudoelasticidade ou superelasticidade.....	26
2.3.5 Capacidade de amortecer vibrações.....	27
2.3.6 Martensita termoelástica.....	27
2.3.7 Diagrama de fases Cu-Zn-Al.....	37
2.3.8 Curvas tempo-temperatura-transformação (TTT).....	40
2.3.9 Relação entre composição e temperatura M_s na liga Cu-Zn-Al.....	42
2.3.10 Morfologia da fase α de Widmanstätten.....	42
2.3.11 Morfologia massiva.....	43
2.3.12 Fase gama.....	45
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	47
3.1 Obtenção da liga	47
3.2 Caracterizações microestruturais	47
3.2.1 Preparação das amostras metalográficas.....	47

3.2.2	Análise microestrutural.....	48
3.2.3	Medição do tamanho de grão.....	48
3.2.4	Fração volumétrica das fases.....	51
3.3	Análises químicas.....	52
3.4	Conformação por laminação a frio.....	53
3.5	Tratamentos térmicos.....	53
3.5.1	Tratamento térmico de homogeneização.....	53
3.5.2	Tratamento térmico de recristalização.....	54
3.5.3	Tratamento térmico de betatização e têmpera.....	54
3.5.4	Tratamento térmico para formação da fase γ	55
3.6	Ensaio de dureza.....	55
3.7	Determinação da temperatura M_s.....	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
4.1	Composição química da liga.....	58
4.2	Tratamento térmico de homogeneização.....	58
4.3	Laminação	59
4.4	Tratamento térmico de recristalização.....	63
4.4.1	Local de início de recristalização da fase α	63
4.4.2	Aquecimento a 400, 500 e 600 °C por 1 hora.....	64
4.4.3	Fração volumétrica das fases até a temperatura de 600 °C.....	74
4.4.4	Composição das fases até a temperatura de 600 °C.....	76
4.4.5	Tamanho de grão das fases α e β a temperaturas de aquecimento de até 600 °C.....	77
4.5	Tratamentos térmicos de betatização e têmpera.....	77
4.5.1	Betatização a 700 °C seguida de têmpera.....	77
4.5.2	Betatização a 750 °C seguida de têmpera.....	79
4.5.3	Betatização a 800 °C seguida de têmpera.....	79
4.5.4	Betatização a 850 °C seguida de têmpera.....	80
4.5.5	Betatização a 900 °C seguida de têmpera.....	80
4.5.6	Betatização a 950 °C seguida de têmpera.....	81
4.5.7	Fração volumétrica das fases a temperatura de 700 a 950 °C.....	82
4.5.8	Composição das fases a temperatura de 700 a 900 °C.....	84
4.5.9	Tamanho de grão das fases α e β a temperaturas de aquecimento de 700 a 850 °C.....	85

4.6 Determinação da temperatura M_s	86
4.6.1 Temperatura M_s após betatização a 750 °C.....	87
4.6.2 Temperatura M_s após betatização a 800 °C.....	88
5 CONCLUSÕES	90
6 SUGESTÃO PARA TRABALHO FUTURO	91
REFERÊNCIAS	92
APÊNDICE A - Descrição termodinâmica do sistema Cu-Zn-Al com os parâmetros na forma de um arquivo Thermo-Calc [®]	97
APÊNDICE B - Resultados de análise química das fases por EDS na liga estudada neste trabalho.....	105
APÊNDICE C – Composição química das fases α , β e γ , da liga estudada neste trabalho, calculada por Thermo-Calc [®] em função da temperatura.....	108
ANEXO A – Coeficiente de difusão do Zn e do Al nas fases α e β	115
ANEXO B – Base de dados para o programa Thermo-Calc [®]	117

1 INTRODUÇÃO

1.1 Efeito memória de forma

Um grupo de materiais metálicos possui a capacidade de retomar uma forma ou tamanho previamente definido, após ser submetido a uma deformação, quando sujeito a um ciclo térmico apropriado. Geralmente estes materiais podem ser facilmente deformados plasticamente a uma temperatura relativamente baixa e, ao serem expostos a uma temperatura mais elevada, retomam a forma que tinham antes da deformação. Este efeito de recuperação de forma tornou-se conhecido como efeito memória de forma.

Quando o efeito memória de forma se manifesta somente durante o aquecimento diz-se que se trata de memória de forma simples. Se este efeito se manifestar também durante o esfriamento, diz-se que se trata de um efeito memória de forma duplo. Uma liga com memória de forma pode também ser definida como um material em que há formação de martensita termoelástica. Neste caso a liga sofre uma transformação martensítica que permite a deformação pelo mecanismo de maclação, abaixo da temperatura de transformação. Esta deformação sofre então um processo de reversão quando a estrutura maclada (martensítica) se transforma na fase original acima da temperatura de transformação, por aquecimento (FERNANDES, 2003). Para fabricar um componente cujo efeito memória de forma ocorra numa desejada temperatura, combina-se a composição do material na sua fundição com as condições de tratamento térmico anterior a utilização. Embora uma variedade de materiais possa manifestar o efeito memória de forma, só tem interesse comercial as ligas em que é possível obter uma quantidade significativa de recuperação da forma após deformação, ou em que é gerada uma força significativamente importante durante a mudança de forma. Um dos materiais no qual se obtém estas características é a liga Cu-Zn-Al descrita a seguir.

1.2 Liga Cu-Zn-Al

Historicamente o efeito memória de forma em uma liga a base de cobre foi constatado no ano de 1938 (MACHADO; SAVI, 2003), quando Greninger e Mooradian observaram numa liga Cu-Zn a formação da martensita com a diminuição da temperatura e o desaparecimento da mesma martensita com o aquecimento. Contudo o material Cu-Zn-Al com efeito memória de forma surgiu a partir da liga Cu-Al que também possui efeito memória de forma, porém com temperaturas muito elevadas de transformação martensítica para

aplicação prática; a redução dessa temperatura de transformação foi conseguida com a adição de Zn (FUGAZZA, 2003).

Como a maioria dos materiais com memória de forma, a liga Cu-Zn-Al possui também a propriedade chamada pseudoelasticidade, que é uma deformação elástica aparentemente muito acima do usual em materiais metálicos, ou seja, grande alongamento que reverte para zero ao ser aliviada a carga. Além disso, possui a capacidade de absorver vibrações.

A liga Cu-Zn-Al é indicada para aplicação em componentes elétricos devido à sua relativamente elevada condutibilidade elétrica, em torno de 20% IACS, sendo também indicada como uma liga do tipo Invar obtendo-se baixo coeficiente de expansão térmica através do controle da deformação a frio (WANG et al., 2004). Para comparação podemos citar a condutibilidade elétrica da liga Ni-Ti (51,5%Ni em porcentagem atômica) que é de 2,41% IACS a temperatura de 27 °C (KOVALEV et al., 1977). Atualmente o custo final de aplicação do material Cu-Zn-Al é menor que o de outros materiais inteligentes devido ao seu baixo custo de obtenção e a facilidade de processamento, nas aplicações em que as propriedades físicas e mecânicas necessárias para o material forem atendidas.

1.3 Escopo do trabalho

Este trabalho tem como objetivo apresentar uma análise microestrutural da liga Cu-Zn-Al submetida a diferentes condições de tratamento térmico e mecânico. Além disso, verificar as temperaturas M_s mais próximas da ambiente resultantes dos tratamentos térmicos.

A temperatura M_s é função da composição da fase β , e esta composição depende da temperatura de betatização. Com esta metodologia é possível obter a composição da liga adequada para a aplicação utilizando-se o efeito memória de forma, já que este efeito é ativado pela transformação de fase por variação de temperatura.

Para a elaboração deste trabalho foi fundida a liga Cu-25,5%Zn-3,15%Al (porcentagem em massa), que por ter baixo teor de Al permite obter maiores quantidades de fase α , por tratamento térmico, para ser conformada a frio com facilidade, em comparação com a mesma liga com teores usuais de alumínio. Desta forma obtiveram-se as várias condições de microestrutura pelas quais o material passa nas etapas de fabricação de um componente. Para esta finalidade a liga fundida é laminada e tratada termicamente. Os tratamentos térmicos foram: homogeneização, recozimento de recristalização, betatização e têmpera.

No capítulo seguinte, intitulado Revisão Bibliográfica, está apresentado um resumo de conformação, recristalização e produtos de betatização sendo tratado neste item o mecanismo dos comportamentos do material inteligente: efeito memória de forma, pseudoelasticidade e capacidade de absorver vibrações.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Conformação

A microestrutura do material Cu-Zn-Al durante o processamento é constituída pelas fases α e β . A conformação a frio das ligas Cu-Zn-Al em geral, é possível após tratamento térmico para se obter no mínimo 30% em volume de fase α , devido à baixa ductilidade a frio da fase β . Para as composições de ligas que formam fase α em volume suficiente para conformação a frio, o tratamento térmico é de aquecimento a 500 a 600 °C, seguido de resfriamento em água para manter a mesma proporção das fases obtida no aquecimento, na temperatura ambiente. A redução a frio recomendada é de até 30%. A microestrutura de grãos finos, que confere maior resistência mecânica nos contornos dos grãos e maior vida em fadiga, é uma das propriedades indispensáveis para a liga Cu-Zn-Al. A conformação a frio seguida de recristalização controlada é uma das maneiras de refinar o grão.

Para algumas composições químicas da liga, a sua conformação a frio não é possível devido à presença do eutetóide frágil formado pelas fases α mais γ_2 (DELAEY et al., 1978).

2.2 Recristalização

2.2.1 Recuperação e recristalização

A deformação plástica de um metal causa aumento de sua energia livre. Defeitos pontuais, lineares e planares contribuem para esse aumento de energia livre. Aquecimentos a temperaturas convenientes levam a recuperação e recristalização.

A energia armazenada durante a deformação plástica é diminuída durante o recozimento. Este decréscimo de energia é motivado pelo mecanismo de rearranjo e aniquilação de defeitos do cristal. Conforme Haessner, as principais alterações são: 1) reação dos defeitos pontuais conduzindo aos seus decréscimos; 2) aniquilação de discordâncias de sinais opostos e contração dos laços de discordâncias; 3) rearranjo de discordâncias a fim de formar configurações de baixa energia (por exemplo, contornos de baixo ângulo); 4) absorção de defeitos pontuais e discordâncias por migração de contornos de alto ângulo; e 5) redução na área total de contorno de grão. As mudanças microestruturais 1), 2), 3) são classificadas

como recuperação e as modificações 4) e 5) são classificadas como recristalização e crescimento de grão (RIOS, 2003).

2.2.2 Aquecimento para recristalização

Em um material encruado as discordâncias são mecanicamente estáveis, contudo termodinamicamente instáveis. Portanto com o aquecimento, o material deformado pode voltar a ter suas discordâncias antes bloqueadas, deslizando novamente. O processo é termicamente ativado (FERREIRA, 2002). A figura 1 mostra de forma esquemática a energia de ativação ΔG^a que é gerada por aquecimento; a força motriz ΔG correspondendo a diferença entre energias de deformação de dois grãos, sendo o grão 1 o deformado e 2 o grão em crescimento após a sua nucleação; e δ a distância do salto do átomo do grão 1 para o grão 2.

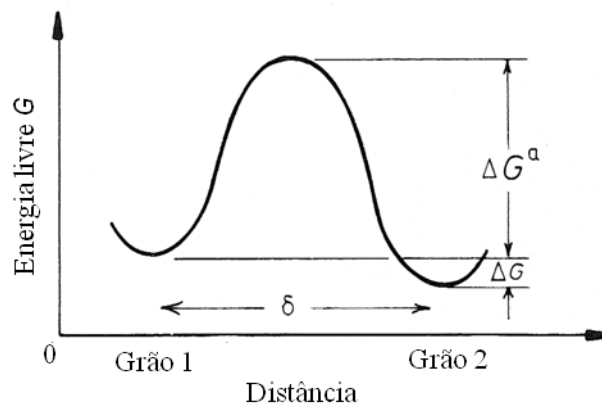


Figura 1 – A energia livre de um átomo durante o processo de passagem de um grão para o outro.

Fonte: adaptado de Porter; Easterling, 2004, p. 133.

Durante a recristalização, no contorno de grão entre um novo grão livre de deformação e o grão original deformado, age uma força decorrente da diferença em energia livre devido às discordâncias no lado deformado. Esta diferença em energia livre provoca o fluxo de átomos do grão deformado para o novo grão em crescimento.

A temperatura de aquecimento na qual um dado metal, com um dado grau de deformação a frio, recristaliza completamente em um período de tempo de 1 hora é chamada de temperatura de recristalização (REED-HILL, 1972).

2.2.3 Nucleação e crescimento de novos grãos

Durante a recristalização novos grãos, livres de deformação, formam núcleos e crescem (RIOS; PADILHA, 2003).

Núcleos se formam preferencialmente em uma região onde a distorção residual devido à deformação plástica é maior. Mais especificamente, os núcleos se formam em regiões de maior gradiente de deformação. A figura 2 mostra núcleos formados em intersecções de planos de escorregamento, onde ocorreu empilhamento de discordâncias que deslizavam nos planos mencionados e ficaram bloqueadas por discordâncias relativamente imóveis nestes sítios. Com aquecimento houve nucleação da recristalização nestes sítios. Em material conformado a frio a distorção localizada (concentrada) no reticulado é condição necessária e suficiente para a nucleação (CAHN, 1970). Portanto a nucleação de sítios de recristalização é heterogênea.

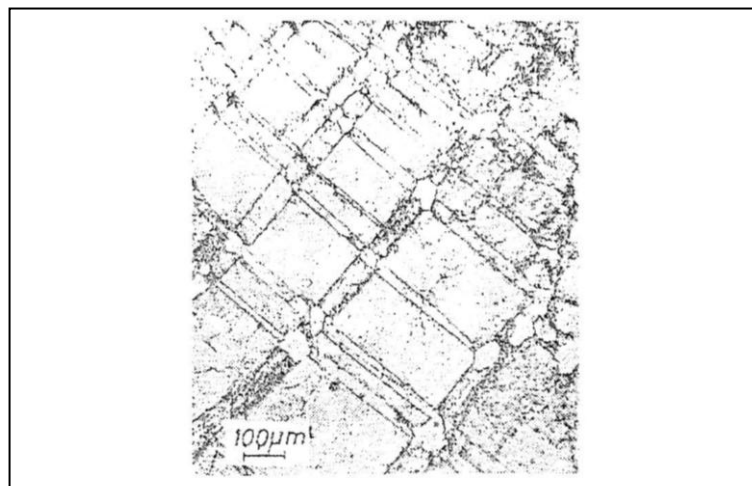


Figura 2 – Liga Ti - 10% Mo (porcentagem em massa), reduzido 3,7% por laminação, recozido durante 5 min. a 850 °C.
Fonte: Schofield; Bacon, 1961 apud Cahn 1970, p. 47.

Para a liga binária 60%Cu-40%Zn com duas fases α e β , a fase que inicia a recristalização em primeiro lugar no aquecimento, na ordem de temperaturas, depende do tratamento de recozimento antes da conformação. Em arames temperados de 600 °C, a fase α inicia a recristalização a aproximadamente 100 °C abaixo da temperatura de início de recristalização da fase β . Enquanto que para o mesmo aquecimento anterior a conformação, se o resfriamento for lento, isto é sem temperar o material, a fase β inicia a recristalização a

temperatura menor que a da fase α (HORNBOGEN; KÖSTER, 1970). Em termos de velocidade de recristalização a fase β recristaliza mais rapidamente que a fase α , porque o coeficiente de difusão do Al e do Zn na fase β desordenada são maiores que na fase α ordenada a temperaturas elevadas (DELAEY et al., 1978). Valores de coeficiente de difusão do Zn e do Al nas fases α e β , para algumas temperaturas, estão expostos no anexo A. De modo geral seria esperado que a difusão na fase α , com número de coordenação 8, fosse maior que na β com número de coordenação 12; contudo o fato da fase β ser desordenada nas temperaturas de recristalização a difusão é maior nesta fase.

2.2.4 Taxa de nucleação e taxa de crescimento dos núcleos

A taxa na qual um metal recristaliza depende da taxa na qual núcleos se formam e crescem. A taxa de nucleação e crescimento determina o tamanho final de grão do metal recristalizado. Se núcleos se formam rapidamente e crescem lentamente, muitos cristais serão formados antes da aproximação e contato entre si desses cristais, completando a recristalização. Neste caso o tamanho final de grão é pequeno. Por outro lado, os grãos serão grandes quando a taxa de nucleação é baixa, comparado com a taxa de crescimento. A cinética de recristalização pode ser descrita frequentemente em termos destas duas taxas.

A influência do tamanho de grão inicial está descrita a seguir. Quando um metal policristalino é encruado, os contornos dos grãos com maior concentração de discordâncias interrompem o processo de escorregamento que ocorre nos cristais. Como consequência, o reticulado adjacente ao contorno de grão é, em média, mais distorcido que no centro dos grãos. Diminuindo-se o tamanho de grão aumenta-se a área do contorno de grão e, portanto aumenta-se o volume e a uniformidade do metal distorcido adjacente aos contornos. Este efeito aumenta o número de possíveis sítios de nucleação de novos grãos, portanto quanto menor o tamanho de grão anterior ao trabalho mecânico, maior será a taxa de nucleação e menores serão os grãos recristalizados para um dado grau de deformação (REED-HILL, 1972).

2.2.5 Crescimento dos grãos

Os grãos em ligas de cobre são geralmente grandes, chegando a dimensões de vários milímetros em amostras fundidas, sendo visíveis a olho nu, crescendo também rapidamente durante o tratamento térmico para transformação martensítica, isto é aquecimento no campo

da fase β , que no resfriamento dará origem a martensita. O refino de grão pode ser alcançado através do tratamento termomecânico. É importante mencionar, também, que o tamanho de grão, além da composição química é um dos fatores que influencia as temperaturas de transformações martensíticas no resfriamento.

O crescimento dos grãos ocorre porque quanto maior o tamanho de grão, menor é o acréscimo de energia livre. Supondo que um grão seja uma esfera de diâmetro d tem-se:

$$V_g = \pi d^3 / 6 \quad (1)$$

onde V_g é o volume do grão. Sendo A_g a área do grão:

$$A_g = \pi d^2 \quad (2)$$

Para 1 mol de grãos representado por n

$$n = \frac{V_m}{V_g} = \frac{6V_m}{\pi d^3} \quad (3)$$

onde V_m é o volume de 1 mol de grãos de uma dada fase; V_g dado pela equação 1.

A área total de contornos de grão A_{cg} em 1 mol é dada por:

$$A_{cg} = A_g \cdot n = \frac{6V_m}{d} \quad (4)$$

Assim, o acréscimo de energia livre ΔG , devido á presença de contorno de grão pode ser estimada por:

$$\Delta G = A_{cg} \cdot \gamma_{cg} = \frac{6V_m}{d} \cdot \gamma_{cg} \quad (5)$$

onde γ_{cg} é a energia de contorno de grão; A_{cg} dada pela equação 4. Portanto:

$$\Delta G \propto \frac{\gamma_{cg}}{d}$$

Quanto maior o tamanho de grão (diâmetro d), menor o acréscimo de energia livre (ΔG), isto é partindo de um volume de cristal sem contornos de grão, a formação de grãos maiores aumenta menos a energia livre do que a formação de grãos menores no mesmo volume de material.

Após o crescimento chamado normal, pode ocorrer o crescimento anormal, quando alguns grãos expandem consumindo os grãos vizinhos menores, até que todos os grãos finos estejam substituídos por grosseiros.

2.2.6 Avaliação da recristalização

Diante da impossibilidade de se quantificar a recristalização através de imagens obtidas a partir da microestrutura, torna-se necessário o emprego de métodos indiretos. Com estes métodos indiretos, a fração recristalizada deve ser associada ao valor de uma propriedade mecânica que se modifica com a recristalização (FERREIRA, 2002).

2.3 Produtos de betatização

2.3.1 Martensita

O termo martensita foi originalmente utilizado para designar o constituinte resultante de têmpera dos aços a partir da austenita. Por extensão foi adotado o mesmo termo para a fase que se apresenta na forma de plaquetas ou de lentes na liga Cu-Zn-Al temperada a partir da temperatura em que a fase β é estável. Em suma martensita é o termo para designar fase formada na ausência de difusão.

2.3.2 Transformação martensítica

A formação da martensita, sua deformação e a sua transformação reversa para a fase prévia com orientação também prévia, são a origem do efeito memória de forma de um material metálico que possui este efeito. A deformação citada é macroscópica no material e as temperaturas de transformação dependem da composição e do tratamento térmico da liga que são ajustados para que o efeito memória de forma seja ativado na temperatura desejada durante a aplicação da liga. A figura 3 mostra esquematicamente a mencionada transformação

que é chamada de transformação martensítica. Nesta figura está mostrado que quando o material é resfriado abaixo da temperatura M_s , a transformação martensítica se inicia pelo mecanismo do tipo cisalhamento. As martensitas nas regiões A e B têm a mesma estrutura, mas orientações diferentes. Isto é chamado de correspondência de variantes das martensitas. Já que a martensita tem uma baixa simetria, muitas variantes podem ser formadas da mesma fase de origem. Agora, se a temperatura é aumentada, e a martensita torna-se instável, a transformação reversa ocorre, e como esta é cristalograficamente reversível, a martensita reverte para a fase com a orientação original (OTSUKA; WAYMAN, 1998). “Variantes” é o nome dado para martensitas com diferentes índices de planos de hábito nos quais as placas de martensita são formadas. A figura 3 mostra ainda que o movimento dos átomos na transformação martensítica é cooperativo em distâncias menores que uma distância interatômica, ou seja, é uma transformação sem difusão. A transformação martensítica ocorre com o abaixamento da temperatura. Grande parte da transformação ocorre num intervalo estreito de temperaturas, embora o início e o final da transformação se estendam ao longo de uma faixa larga de temperaturas.

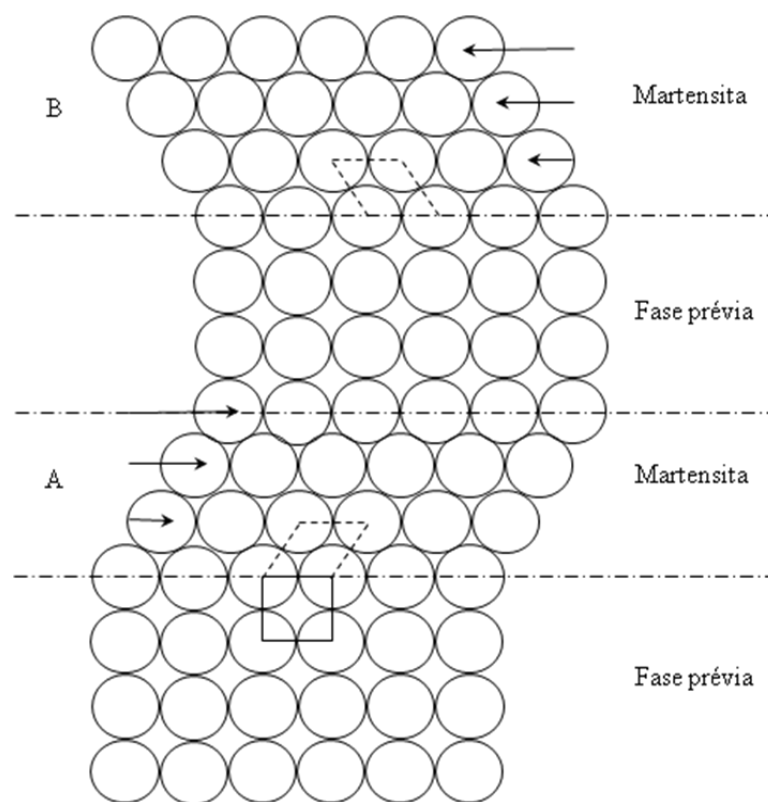


Figura 3 – Modelo simplificado da transformação martensítica.

Fonte: adaptado de Otsuka; Wayman, 1998, p. 3.

A figura 4 mostra que as temperaturas de transformação em aquecimento e resfriamento não coincidem havendo, portanto uma histerese.

As variantes da martensita são formadas lado a lado, assim reduzem mutuamente as tensões geradas na formação das placas de martensita. Se toda a fase de origem, fase β , for transformada em martensita conforme o material for resfriado abaixo da temperatura M_f e se todas as variantes da martensita, que são em número de 24, forem individualmente sujeitas a deformação, a amostra como um todo não sofre mudança de forma devido a uma outra forma de auto-acomodação complementar que ocorre por maclação nas variantes (FUNAKUBO, 1987).

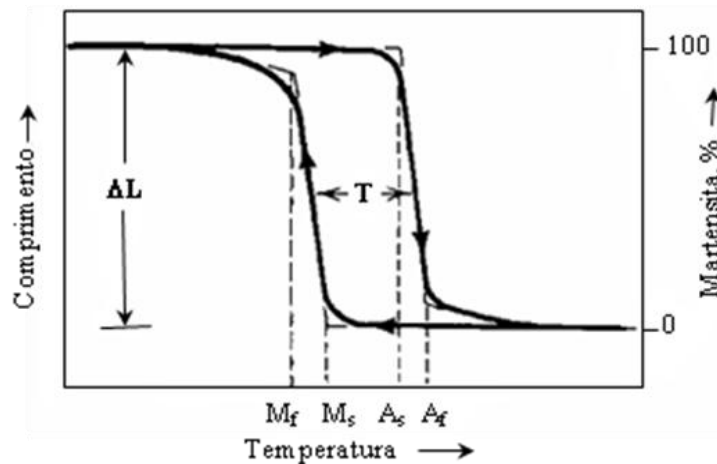


Figura 4 – Representação esquemática da variação típica da extensão, ΔL , em função da temperatura, a tensão constante.

Fonte: adaptado de Fernandes, 2003, p. 2.

2.3.3 Efeito memória de forma

Está representada esquematicamente na figura 5b a estrutura da martensita, constituída por um empacotamento de variantes auto-acomodadas e macladas entre si. Se uma força externa for aplicada neste estado, isto é na fase martensita, a variante que mais favoravelmente for induzida a formar-se, originando a deformação mais significativa segundo a direção da solitação aplicada, será aquela que será mantida, e que se tornará por isso dominante na configuração final (figura 5c). O aquecimento do material martensítico, deformado, acima da temperatura A_f reverte para a fase β recuperando a forma original (figura 5a). Este fenômeno é chamado de efeito memória de forma (FERNANDES, 2003).

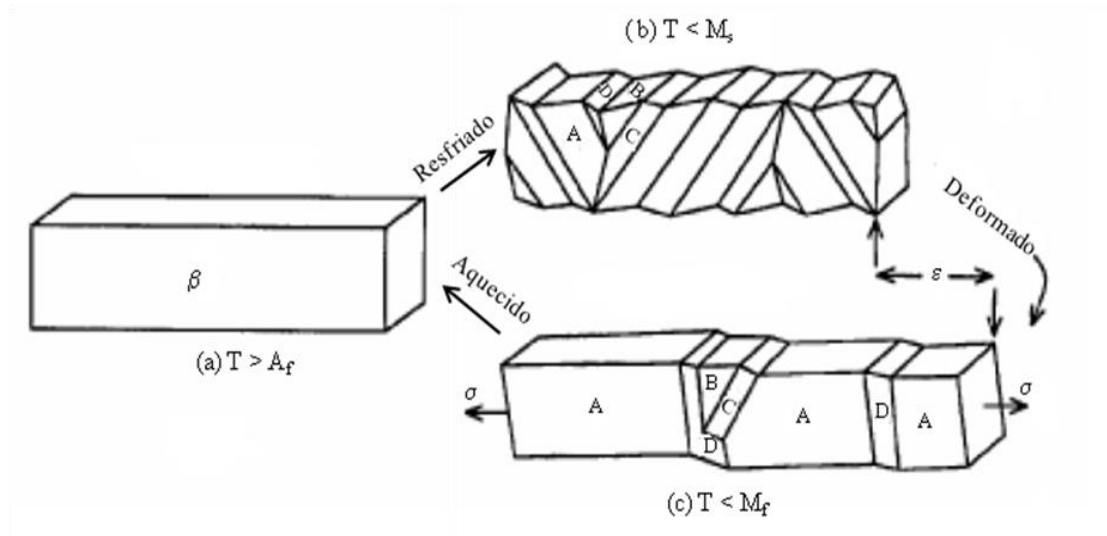


Figura 5 – Esquemático. Processo de transformação martensítica, deformação macroscópica e transformação reversa. (a) Fase β , estado com forma e dimensões originais. (b) Variantes auto-acomodadas macladas A, B, C e D após resfriamento e transformação em martensita. (c) A variante A torna-se dominante quando a tensão σ é aplicada.

Fonte: Fernandes, 2003, p. 2.

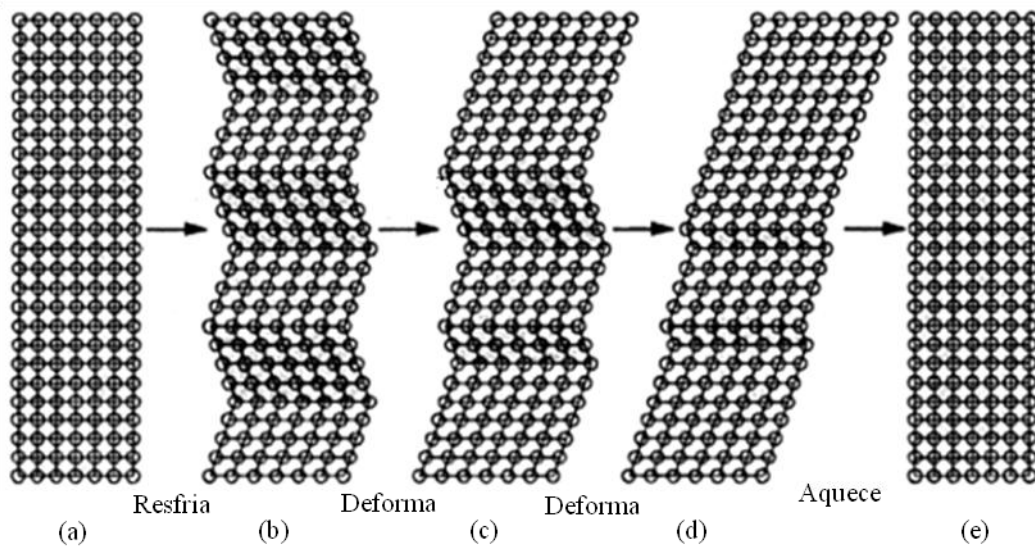


Figura 6 – Esquemático. Mecanismo de efeito memória de forma. (a) Monocristal da fase β original. (b) Martensita auto-acomodada formada por resfriamento abaixo da temperatura M_f . (c-d) Deformação da martensita a temperatura abaixo da M_f , seguindo com seleção de uma variante e exclusão de outras. (e) Com o aquecimento a temperatura acima de A_f , cada variante reverte para a fase original com orientação de origem pela transformação reversa.

Fonte: adaptado de Otsuka; Wayman, 1998, p. 37.

A figura 6 ilustra o mesmo mecanismo de efeito memória de forma citado, num monocristal, partindo da microestrutura original de fase β no lado esquerdo da figura, passando pela transformação martensítica com resfriamento, deformação com seleção de variantes e aquecimento resultando em reversão para a fase β original no lado direito da figura.

A figura 7 também ilustra o efeito memória de forma em função da tensão e deformação da fase martensítica.

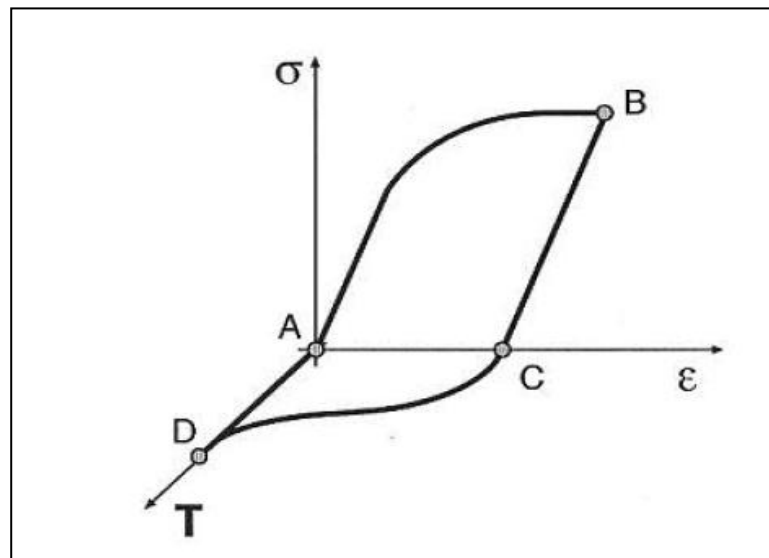


Figura 7 – Esquemático. No final do carregamento e descarregamento mecânico (ABC) a temperatura constante T, o material apresenta deformação residual (AC), que pode ser recuperada através do ciclo de aquecimento e resfriamento (CDA). Efeito memória de forma.

Fonte: Fugazza, 2003, p. 10.

Na figura 7 a tensão σ é aplicada na martensita a temperatura abaixo da M_f , ocorrendo deformação no trecho AB. A parte inicial deste trecho é uma reta correspondendo a deformação elástica da martensita, e o trecho restante até o ponto B corresponde a deformação com a seleção de uma variante preferencial. Ao descarregar partir do ponto B o comportamento é elástico, trecho reto BC, mantendo as variantes do ponto B resultando em uma deformação residual representada pela distância AC (PINA; 2006). Contudo por aquecimento acima da temperatura A_f , a martensita transforma-se em fase β e o material recupera a sua forma original. Esta forma é mantida durante o resfriamento abaixo da temperatura M_f , quando a fase β se transforma novamente em martensita (FUGAZZA, 2003).

2.3.4 Pseudoelasticidade ou superelasticidade

Quando uma tensão unidirecional for aplicada ao material a temperaturas acima da A_f , inicialmente observa-se deformação elástica normalmente linear com a tensão, em seguida atinge-se um valor crítico dessa tensão no qual ocorre a transformação da fase β para martensita não maclada. Conforme a deformação continua em condição isotérmica, a tensão se mantém constante até a completa transformação da fase β . Continuando a aumentar o carregamento deforma-se a martensita maclando-a. Após descarregar, a martensita retransforma para fase β , já que a martensita é instável a temperaturas acima da temperatura A_f , contudo a níveis de tensões abaixo das de carregamento produzindo uma histerese como mostrado figura 8. Ao final do descarregamento se a temperatura estiver acima da A_f , a deformação ocorrida durante o carregamento é espontaneamente desfeita. Este notável processo permite uma capacidade de absorção de energia sem deixar deformação residual, e é chamado de pseudoelasticidade ou superelasticidade. Se a temperatura do material for menor que A_f , somente parte da martensita induzida por tensão retransforma para fase β ; então restará deformação residual no final do descarregamento, que pode ser revertida por aquecimento acima da temperatura A_f (FUGAZZA, 2003).

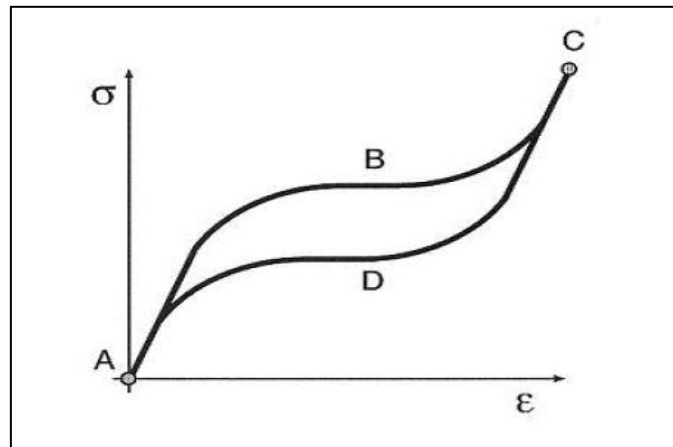


Figura 8 – Esquemático. Tensão σ deformando a temperatura acima da A_f , com total recuperação de forma ao descarregar, sem deixar deformação residual permanente. Efeito superelástico ou pseudoelástico.

Fonte: Fugazza, 2003, p. 10.

A deformação elástica total e reversível, em questão, corresponde a aproximadamente dez vezes a deformação elástica de um material metálico normal (DELAEY et al., 1978). O termo pseudoelasticidade é utilizado também para designar a deformação elástica reversível, devido à reorientação da martensita quando as tensões são aplicadas na fase martensítica e são inferiores as de limiar de reversibilidade. Esta deformação elástica reversível é mais conhecida como comportamento tipo borracha pela semelhança com o comportamento não linear da borracha, na curva tensão versus deformação.

Em alguns casos o envelhecimento da martensita causa a maclação da martensita ao descarregar a temperaturas abaixo de M_f (LAGOUDAS, 2008). A martensita está maclada quando a peça estiver na sua forma original a temperaturas abaixo da M_f .

2.3.5 Capacidade de amortecer vibrações

A capacidade de amortecer vibração e impacto da martensita, da liga com memória de forma, se deve a fricção interna do material. A fricção interna, provocada pelas vibrações e impactos, ocorre com o movimento reversível das interfaces entre diferentes variantes da martensita. Observações por microscopia eletrônica revelam contrastes específicos nas interfaces que são explicados como sendo discordâncias de interface. Estas discordâncias formam uma rede ordenada. A facilidade de movimentação destas discordâncias nas interfaces da martensita contribui para a elevada capacidade de amortecimento (OTSUKA; WAYMAN, 1998).

2.3.6 Martensita termoelástica

A martensita termoelástica é um produto de transformação da fase β com crescimento contínuo da fase martensítica, em fração volumétrica, durante o resfriamento. Se o resfriamento for interrompido, a transformação e o crescimento das plaquetas cessam; assim que o resfriamento prossegue, o crescimento da martensita é retomado. Durante o aquecimento, a transformação inversa ocorre por reversão das interfaces, sendo a fase original totalmente reconstituída. No caso da martensita não termoelástica, assim que uma plaqueta se desenvolve até atingir certa dimensão, como resultado do resfriamento, o seu crescimento é bloqueado mesmo que o resfriamento tenha prosseguido; este bloqueio está associado a uma imobilização da interface. A transformação inversa não se produz por movimento de reversão

da interface, mas sim por nucleação da fase β nas plaquetas de martensita. Daqui resulta que a fase original não irá necessariamente reassumir a sua orientação inicial (FERNANDES, 2003). A martensita termoelástica cresce em fração volumétrica também com aplicação de tensão mecânica, e decresce com o descarregamento da tensão. A variação de energia livre na formação desta martensita é dada pela soma de duas parcelas sendo uma destas, função da temperatura (variação de energia química) e outra dependente de tensão (energia de deformação elástica). Quando os cristais de martensita atingem certo tamanho, o valor do decréscimo da energia livre termoquímica somado ao valor do acréscimo da energia livre elástica resulta em certo valor próximo do mínimo, e o crescimento cessa. Deste equilíbrio entre o efeito térmico e o elástico surgiu o termo “termoelasticidade”, e em decorrência disso o termo “martensita termoelástica”. Uma vez que o equilíbrio mencionado for alcançado, se o material for resfriado ou uma força externa aplicada os cristais de martensita voltarão a crescer. É fundamental que a reação martensítica seja termoelástica para que o efeito memória de forma ocorra (FUNAKUBO, 1978).

A figura 9 mostra a martensita não termoelástica e a termoelástica. Na figura 9(A) as placas paralelas correspondem a martensita não termoelástica, e a fase na forma de placas formando ângulos agudos, nesta figura, é a martensita termoelástica em menor fração volumétrica. Na figura 9(B) predomina a martensita termoelástica devido ao enriquecimento

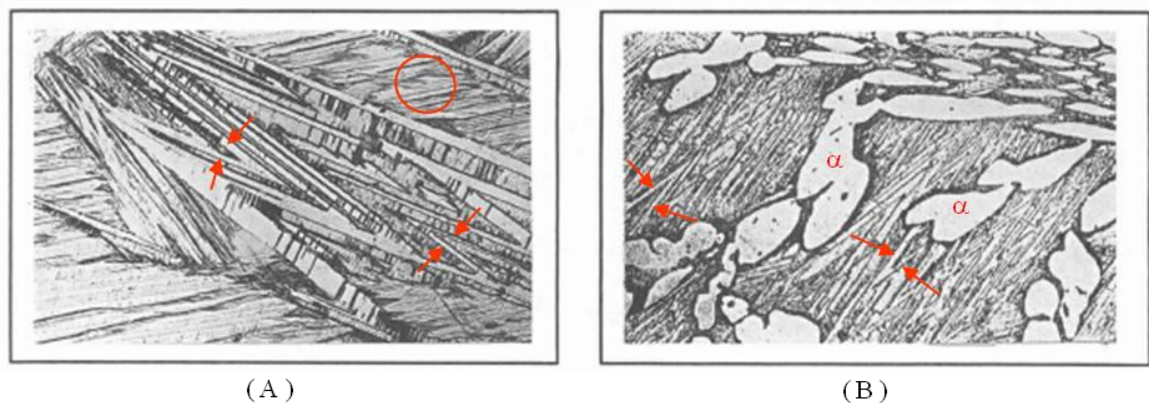


Figura 9 – Liga Cu-Zn-Al contendo 77,1%Cu, 16,7%Zn e 6,2%Al, porcentagem em massa. Microscópio óptico, 620x. (A) Liga temperada de 880 °C. Martensita não termoelástica na forma de placas paralelas como as circuladas na figura, e martensita termoelástica na forma de ponta de lança formando ângulos agudos, como as indicadas pelos pares de setas. (B) Liga aquecida a 880 °C, resfriada para 560 °C, mantida nesta temperatura e em seguida temperada. Martensita termoelástica predominantemente, como as indicadas pelos pares setas, e fase α com secção poligonal. Fonte: Zel'dovich et al., 1997, p. C5-182.

em zinco na fase β (ZEL'DOVICH et al., 1997) por ter sido mantida a amostra em um patamar de 560 °C durante o resfriamento.

A composição da fase β é um fator fundamental na transformação martensítica termoelástica. Os autores verificaram por ensaio de dilatométrica que a amostra da figura 9(A) apresentou uma dilatação maior que a da figura 9(B) e observaram, por microscópio óptico, que os materiais das ambas as figuras mostraram relevos na superfície que apareciam e desapareciam caracterizando transformação termoelástica, isto é auto-acomodação das deformações.

A figura 10 mostra a morfologia de ponta de lança vista em microscópio eletrônico de transmissão, onde as variantes em diagonal na foto foram descritas como cristais consistindo de duas partes macladas indicadas pelos números um e dois. A fase β'_2 citada na descrição da figura 10 é a martensita produto de transformação da fase β_2 (B2 ou ainda tipo CsCl) de estrutura ordenada, formada durante a têmpera, que por sua vez tem origem na fase β desordenada em temperatura elevada. Para baixos teores de Al na liga Cu-Zn-Al a fase que origina a martensita é a B2.

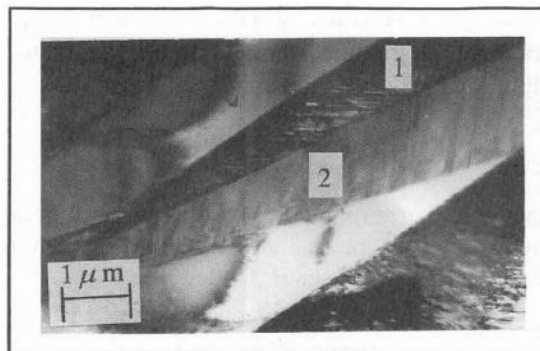


Figura 10 – Mesma liga mostrada na figura 9(B).
Morfologia de ponta de lança da martensita termoelástica β'_2 .

Fonte: Zel'dovich et al., 1997, p. C5-184.

A figura 11 apresenta uma isopleta a 6%Al (em massa percentual), próximo do teor deste elemento na liga da figura 9. Observa-se na isopleta que para a liga da figura 9, que possui 16,7%Zn o teor deste elemento na fase β aumenta com o decréscimo da temperatura, justificando o aumento do teor do mesmo na fase β durante o patamar de 560 °C.

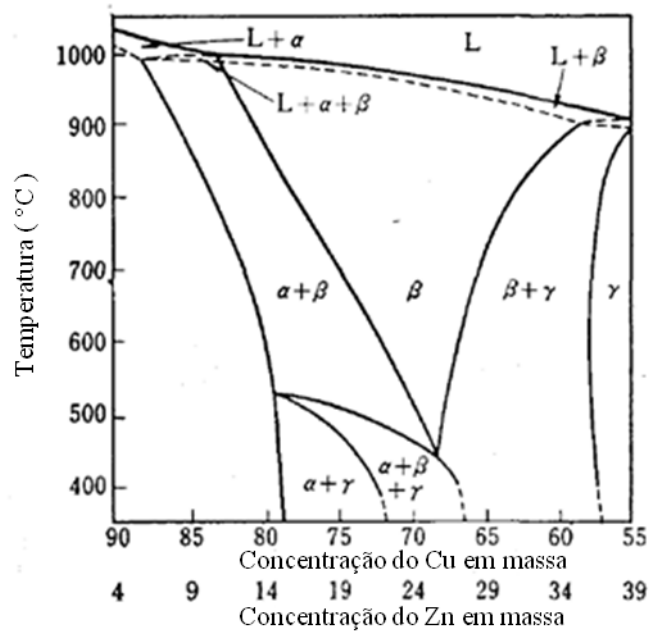


Figura 11 – Isopleta a 6% Al (em massa percentual) fixa para a liga Cu-Zn-Al.

Fonte: Miyazaki; Otsuka, 1989, p. 369.

A figura 12 ilustra a estrutura B2 com o desenvolvimento das 24 possibilidades de transformação dessa estrutura austenítica (fase β) em martensítica no plano (110).

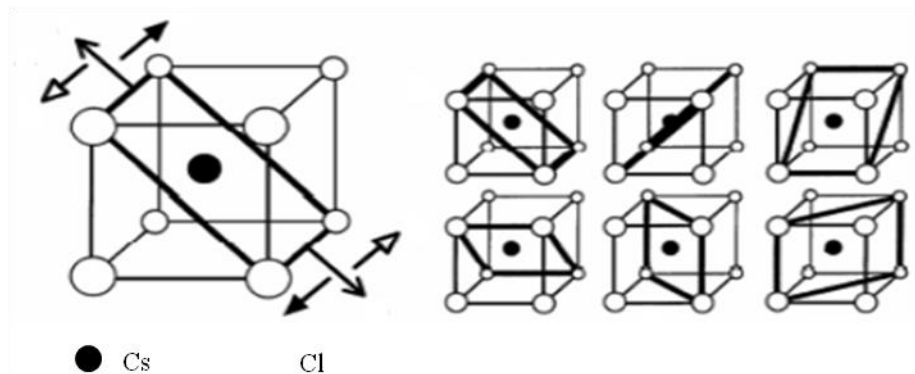


Figura 12 – Estrutura cristalina B2. A célula unitária no lado esquerdo da figura indica quatro variantes (setas) no plano (110). O grupo de cubos no lado direito da figura mostra os seis planos de hábito possíveis. Total de 24 variantes.

Fonte: Pina, 2006, p. 5.

Para altos teores de Al ocorre a transição entre as fases de B2 para DO_3 e vice-versa ($B2 \leftrightarrow DO_3$) (MIYAZAKI; OTSUKA, 1988). Por exemplo, para a liga 76,81Cu-15,12Zn-

8,07Al, porcentagem em massa, a fase de origem da martensita pode ser B2 ou DO_3 também ordenada. As fases martensíticas herdam as superestruturas B2 e DO_3 descritas. A fase B2 origina a martensita 9R ortorrômbica ou M9R monoclínica; a fase DO_3 se transforma na martensita 18R ortorrômbica ou M18R, sendo o prefixo M um indicador do sistema monoclínico de cristais. A figura 13 mostra o arranjo atômico nos planos (110) que se repetem alternadamente no reticulado cristalino.

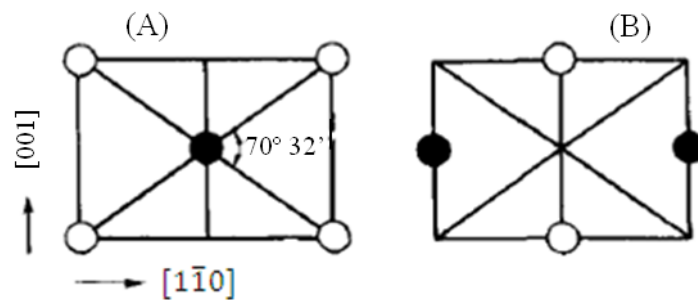


Figura 13 – (A) e (B): arranjos atômicos em plano (110) que se alternam entre si na estrutura cristalina DO_3 (esquemático).

Fonte: Miyazaki; Otsuka, 1989, p. 354.

A figura 14 ilustra a estrutura DO_3 também chamada de tipo Fe_3Al .

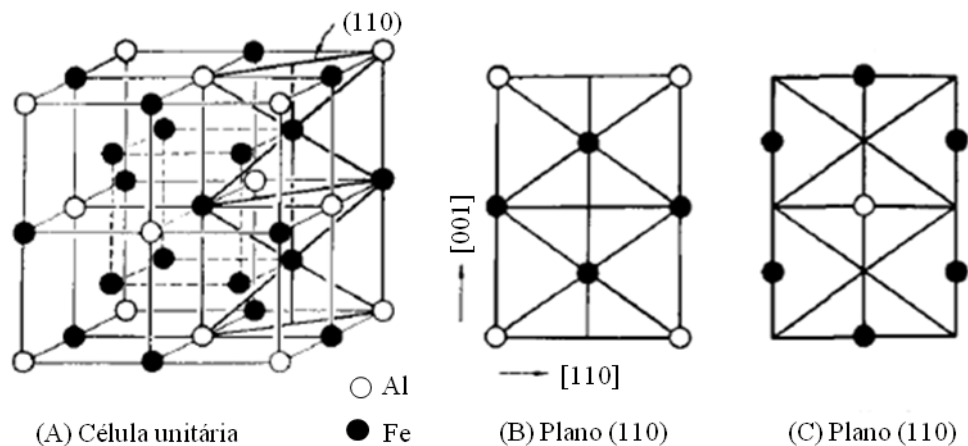


Figura 14 – Estrutura cristalina DO_3 (esquemático). Os arranjos atômicos de (B) e (C) se alternam entre si no reticulado cristalino possuindo a célula unitária (A).

Fonte: adaptado de Miyazaki; Otsuka, 1989, p. 354.

As variantes da martensita termoelástica são mostradas na literatura também utilizando microscopia óptica, com iluminação por luz polarizada, sendo as amostras preparadas por

polimento eletrolítico. Para a liga Cu-Zn-Al é utilizada a solução de H_3PO_4 saturada com CrO_3 para polimento eletrolítico. A figura 15 mostra a martensita termoelástica, em grupo de quatro variantes, (A, B, C e D). Os pares de variantes A-C formam a morfologia de ponta de lança e o par A-D, a de forquilha.

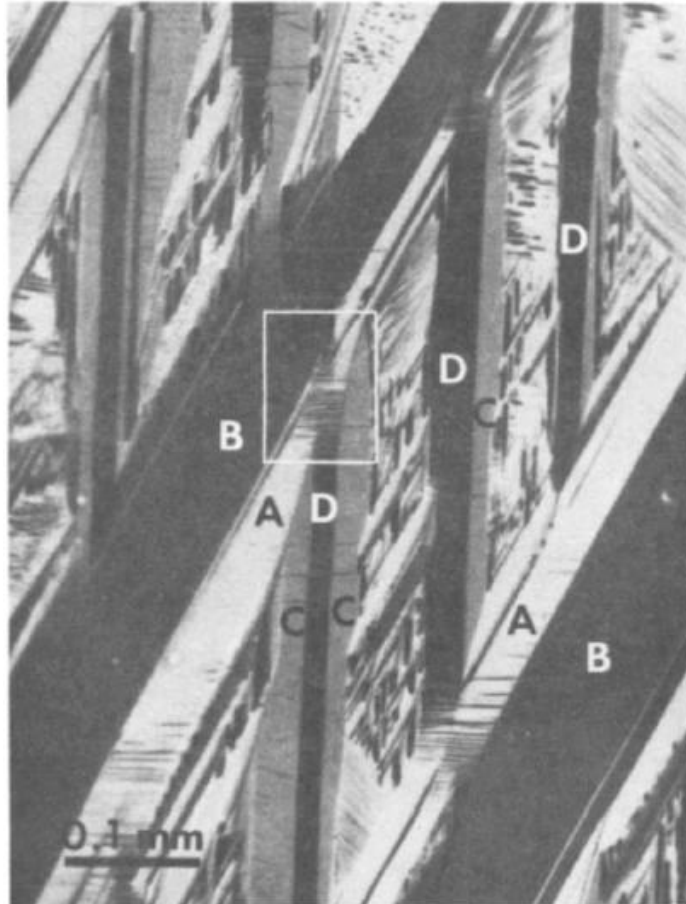


Figura 15 – Microscópio óptico. Martensita 18R autoacomodada. Grupo de 4 variantes: A, B, C e D.
Liga Cu-15,2Zn-8,1Al (porcentagem em massa).
Fonte: Saburi; Wayman, 1997, p. 985.

A área contornada por um retângulo no centro da figura 15 mostra bandas internas na junção das variantes A-D, o mesmo ocorre na parte inferior direita da figura. Estas bandas correspondem às maclas (SABURI; WAYMAN, 1979).

É possível formar seis pares de variantes, mas devido à simetria cristalográfica três são equivalentes a outros três. Os pares A-B, A-C e A-D são equivalentes aos (C-D), (B-D) e (B-C) respectivamente. O par A-B possui morfologia de cunha, A-C forma ângulo agudo na

junção, e o A-D forma morfologia de forquilha (UMEMOTO; WAYMAN, 1978). Conforme as placas de martensita crescem com a diminuição de temperatura a fase de origem não se deforma plasticamente na redondeza destas placas em crescimento devido à autoacomodação. A figura 16 mostra a fase de origem da martensita, β_1 , isenta de sinais de escorregamentos (deformação plástica) entre placas de martensita já formadas. Não haveria transformação inversa de martensita para a fase original, se esta última deformasse

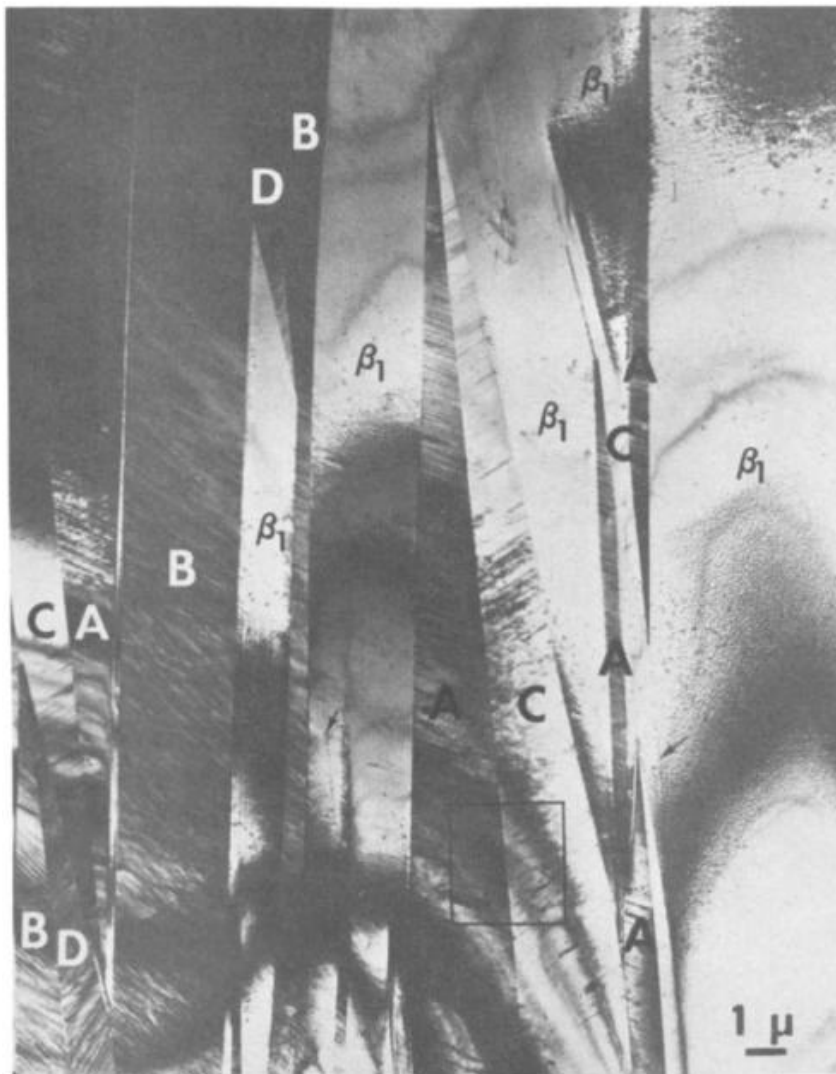


Figura 16 – Microscópio eletrônico de transmissão. Martensita 18R e fase de origem β_1 . Liga Cu-15,2Zn-8,1Al (porcentagem em massa).

Fonte: Saburi; Wayman, 1997, p. 986

plasticamente pelos campos de tensões gerados pelas primeiras placas de martensita formadas, pois não poderia reassumir a orientação original das variantes na fase de origem. A área selecionada por um retângulo na parte inferior da figura 15 está detalhada na figura 17, na qual são mostradas falhas de empilhamento das variantes A-C no plano basal (001) de ambas (SABURI; WAYMAN, 1979).

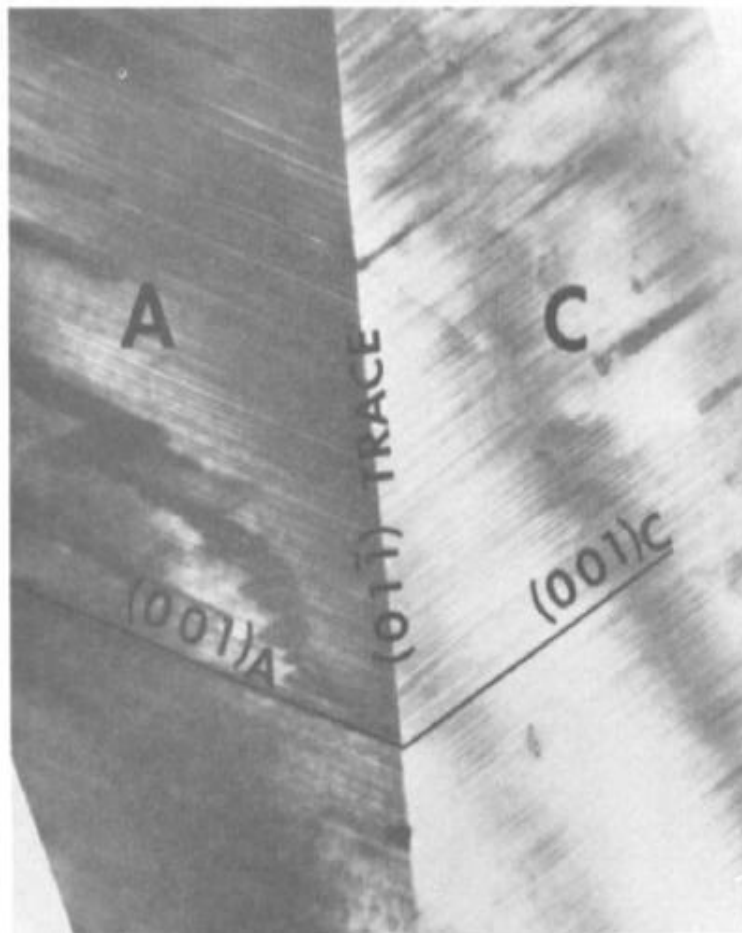


Figura 17 – Microscópio eletrônico de transmissão. Martensita 18R. Liga Cu-15,2Zn-8,1Al (porcentagem em massa). Detalhe da área selecionada na figura 10.

Fonte: Saburi; Wayman, 1997, p. 987.

O plano (001) da martensita é o de maclação. Quando a martensita se forma ocorre cisalhamento no plano da fase DO_3 e na martensita o plano que corresponde ao citado é o (001) mais compacto (OTSUKA; WAYMAN, 1998), ou seja, na transformação martensítica

o plano $\{110\}$ muda para (001) com maior densidade atômica, justificando ser o plano de maclação e plano basal. A interface entre as variantes coincide com o plano $\{110\}$.

A figura 18 mostra a relação de maclas nos pares de variantes; a fase clara é a fase original, e as finas bandas nas ambas as variantes de cada par são maclas (OTSUKA; WAYMAN, 1998).

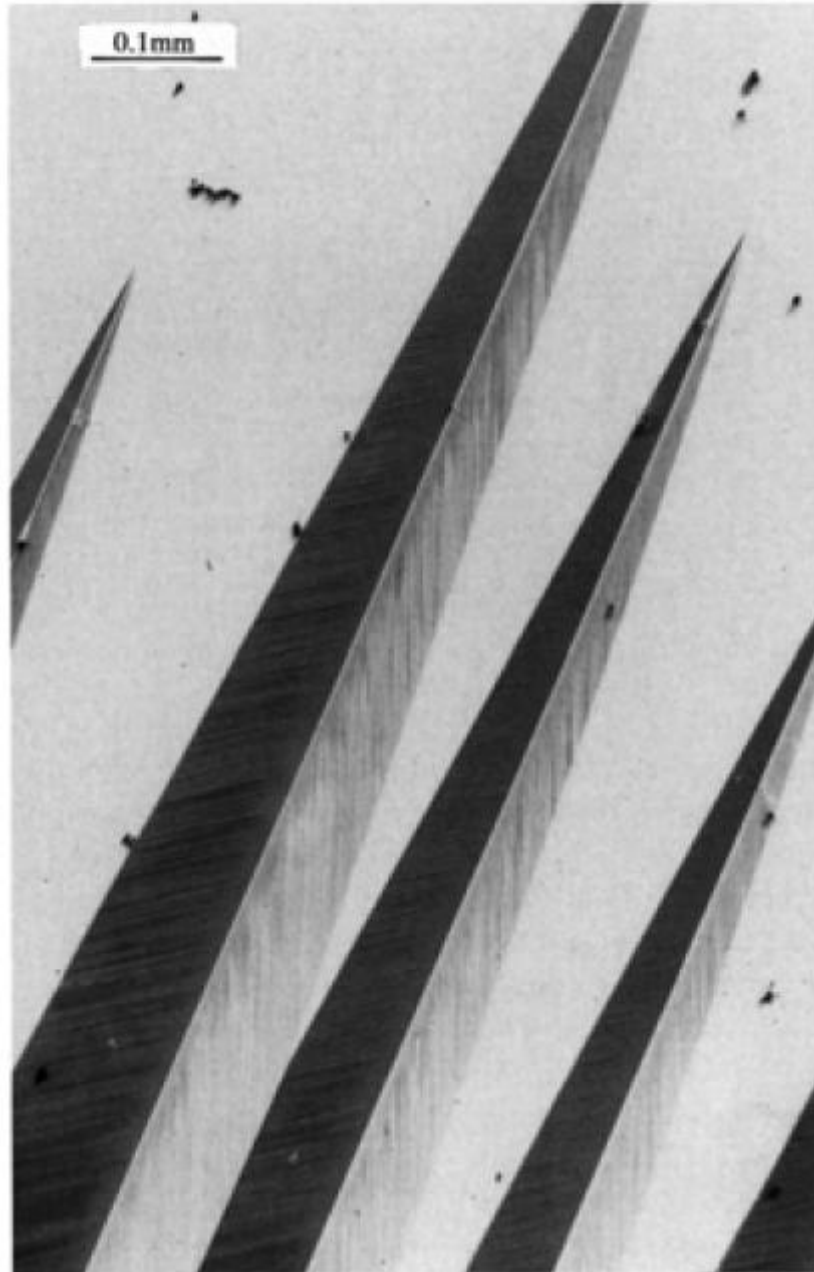


Figura 18 – Microscópio óptico. Martensita com morfologia de ponta de lança, em liga Cu - 14,2Al - 4,2Ni (porcentagem em massa).

Fonte: Otsuka; Wayman, 1998, p. 4.

A figura 19 exibe placas de martensita em diferentes grãos, nas mesmas posições do contorno comum de dois grãos da fase de origem, no local contornado por um retângulo. O processo de transformação martensítica termoelástica seleciona as mesmas variantes no grão vizinho da fase de origem, também para reduzir as tensões, quando os planos de hábito destes grãos vizinhos estiverem inclinados entre si; esta característica é chamada de compatibilidade de deformação com a seleção de mesmas variantes para auto-acomodação, o que propicia a continuidade da mesma deformação elástica de transformação local de um grão no seu vizinho. Contudo quando os planos, em grãos adjacentes, estiverem torcidos entre si não será possível esta continuidade das mesmas variantes através do contorno de grão. (UEDA; YASUDA; UMAKOSHI, 2000). O local do contorno de grão em que ocorre a seleção de mesmas variantes em lados opostos deste contorno varia com a velocidade de aplicação de uma mesma tensão; para maiores velocidades de carregamento ocorre um aquecimento maior na amostra durante o ensaio devido ao menor tempo de dissipação de calor gerado (BRINSON; SCHMIDT; LAMMERING, 2002).

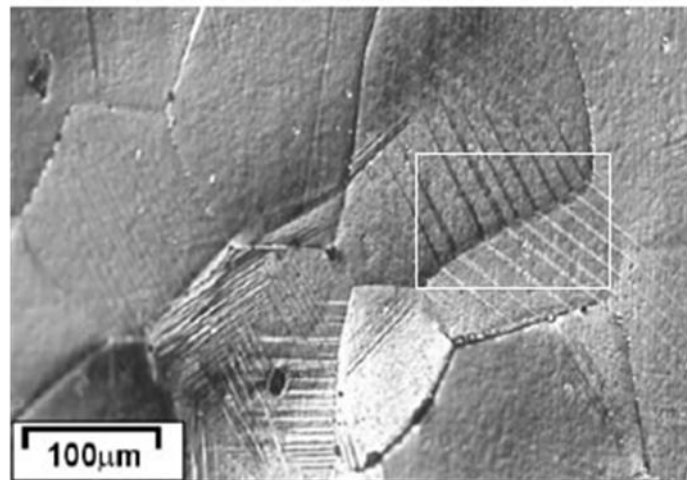


Figura 19 – Microscópio óptico; luz polarizada. Seleção de variantes da martensita em liga Cu – 10Al – 5Zn - 5Mn (porcentagem em massa).

Fonte: adaptado de Brinson; Schmidt; Lammering, 2002, p. 766.

Em suma, na transformação martensítica termoelástica as 24 variantes possíveis de formação da martensita, são divididas em seis grupos de quatro variantes. Tem-se um grupo mais favorável a transformação martensítica para as tensões, térmica ou aplicada, que

estiverem atuando no local. Ao formar uma variante da martensita o campo de tensões resultante na vizinhança faz com que forme outra variante do mesmo grupo, assim sucessivamente a próxima variante do mesmo grupo é induzida a se formar. As variantes se juntam em pares que formam ângulos característicos da martensita termoelástica na secção metalográfica, e estes pares guardam entre si uma relação de maclação. Tanto a formação de pares como a maclação são mecanismos de auto-acomodação, isto é, redução das tensões aplicada, térmica e de transformação martensítica. Desta maneira se explica os ângulos entre variantes em martensita termoelástica vistos em secção metalográfica. Maiores carregamentos deformam as placas formadas, causando a maclação destas que também é um mecanismo de auto-acomodação. Com esta forma de transformação é possível a transformação reversa seguindo o mesmo caminho no sentido inverso. Revertendo a microestrutura e as orientações dos planos de hábito, reverte-se também a deformação macroscópica recuperando a forma original de uma peça com efeito memória de forma após ser deformada. Portanto quando se observa, ao microscópio ótico, várias placas paralelas de martensita ou placas longas desta fase, mesmo com maclas, mas não formando par com outra variante que possui relação de maclação descrita, trata-se de martensita não termoelástica.

2.3.7 Diagrama de fases Cu-Zn-Al

É impossível fazer um bom planejamento da composição de uma liga e das suas condições de tratamento térmico, para pesquisa ou aplicação prática, sem o conhecimento do diagrama de equilíbrio desta liga. As determinações experimentais, tais como corte isotérmico e isopletras em várias temperaturas e composições do diagrama ternário de fases consomem muito tempo. Um método avançado de calcular os dados de um diagrama de vários componentes é a técnica CALPHAD (cálculo de diagrama de fases). Neste método as propriedades termodinâmicas de um sistema podem ser analisadas usando modelos matemáticos para a energia livre de Gibbs das fases individuais. Uma vez que uma consistente descrição termodinâmica de um sistema for obtida, todo tipo de diagrama de fases e propriedades termodinâmicas de interesse podem ser calculados (GUO et al., 2008). A descrição termodinâmica de um sistema ternário é desenvolvida com base nas descrições dos binários dos componentes. Para o sistema Cu-Zn-Al foram realizadas as descrições dos binários Al-Cu, Al-Zn e Cu-Zn (LIANG; CHANG, 1998).

A figura 20 mostra um corte isotérmico do diagrama Cu-Zn-Al experimental à temperatura de 700°C e a figura 21, o mesmo corte no diagrama calculado para comparação.

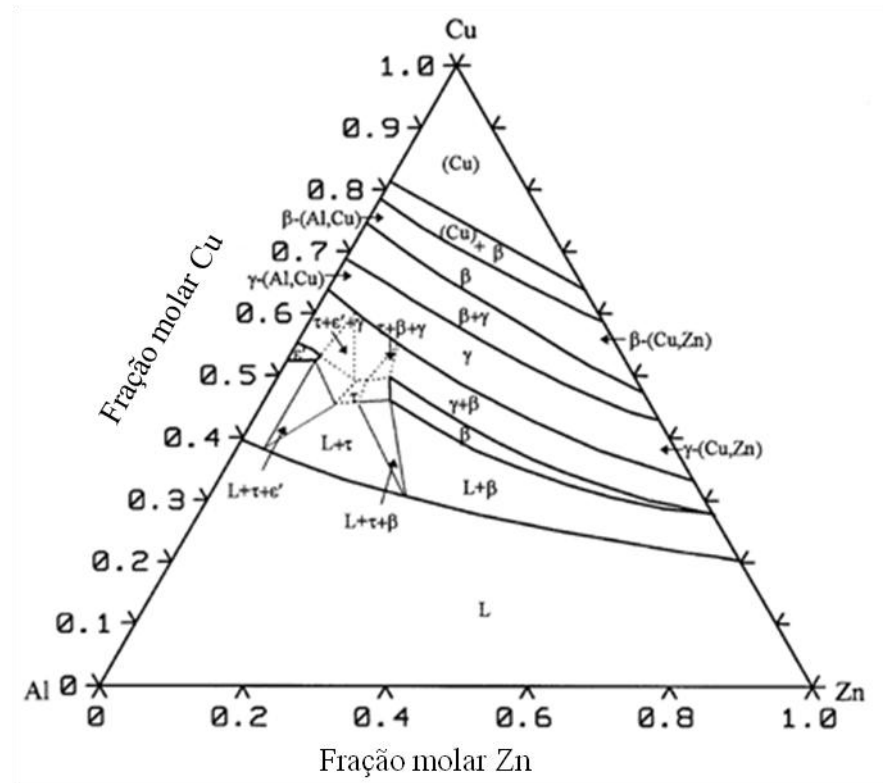


Figura 20 – Corte isotérmico à 700 °C no diagrama Cu-Zn-Al experimental.

Fonte: Liang; Chang, 1998, p. 26.

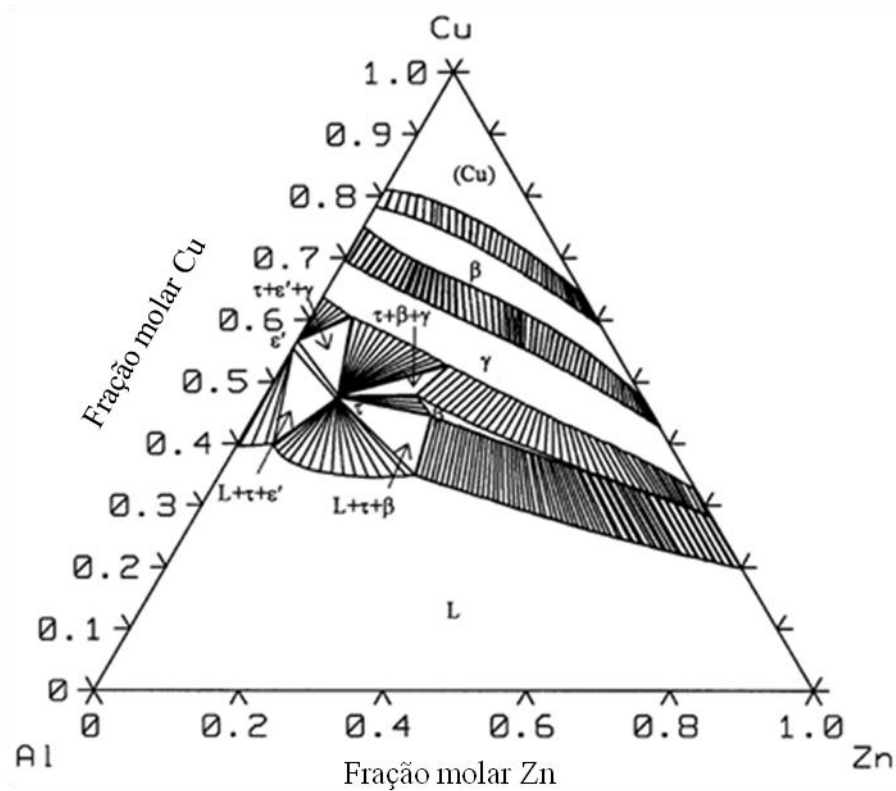


Figura 21 – Corte isotérmico à 700 °C no diagrama Cu-Zn-Al calculado pelo programa Thermo-Calc®.

Fonte: Liang; Chang, 1998, p. 34.

A semelhança entre as figuras 20 e 21 indica uma boa concordância entre o diagrama experimental e o calculado.

A figura 22 ilustra uma isopleta do diagrama Cu-Zn-Al calculado pelo programa Thermo-Calc[®], com teor constante de Zn de 4% (porcentagem em massa). As linhas do diagrama calculadas por Miettinen (2002) estão em melhor concordância com os dados experimentais de Bauer e Hansen (1932), em comparação com as linhas de Liang e Chang (1998).

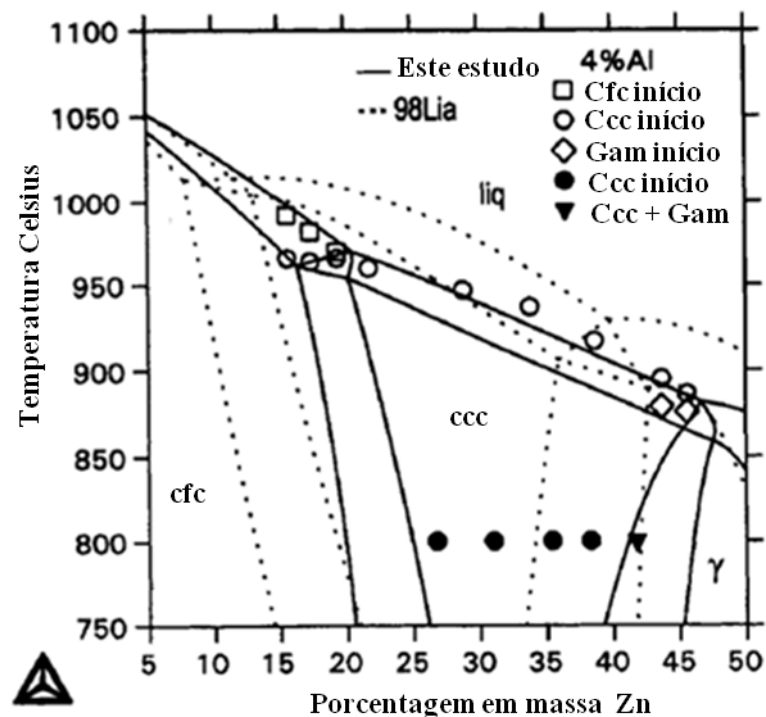


Figura 22 – Isopleta calculada pelo programa Thermo-Calc[®] em 4% Al (massa percentual) constante no sistema Cu-Zn-Al, junto com os dados experimentais de Bauer e Hansen (1932) plotados em pontos. As linhas cheias correspondem aos cálculos de Miettinen (2002), e as tracejadas, ao estudo anterior de Liang e Chang (1998).

Fonte: Miettinen; 2002, p. 127.

O apêndice A mostra um conjunto de expressões termodinâmicas (descrição termodinâmica do sistema Cu-Zn-Al) no formato de um arquivo Thermo-Calc[®] para formar base de dados para os cálculos, e o anexo B apresenta uma base de dados pronta, otimizada com dados publicados de Miettinen, que foi utilizada neste trabalho.

2.3.8 Curvas tempo-temperatura-transformação (TTT)

Há dois objetivos no tratamento térmico da liga Cu-Zn-Al com efeito memória de forma, a memorização de uma forma desejada e transformação da liga para a fase β . Para satisfazer estas duas condições a liga é aquecida no campo da fase β . O resfriamento é feito em água, e dependendo da composição da liga é preciso adicionar um agente acelerador do resfriamento tal como KOH, para evitar a precipitação da fase α (OTSUKA; WAYMAN, 1998).

A figura 23 mostra um diagrama de transformação isotérmica da liga Cu-20%Zn-5%Al em massa percentual, obtido por resfriamento a partir da fase β . Para esta liga forma-se fase α na temperatura de 673 K no tempo de 34 s no nariz da curva.

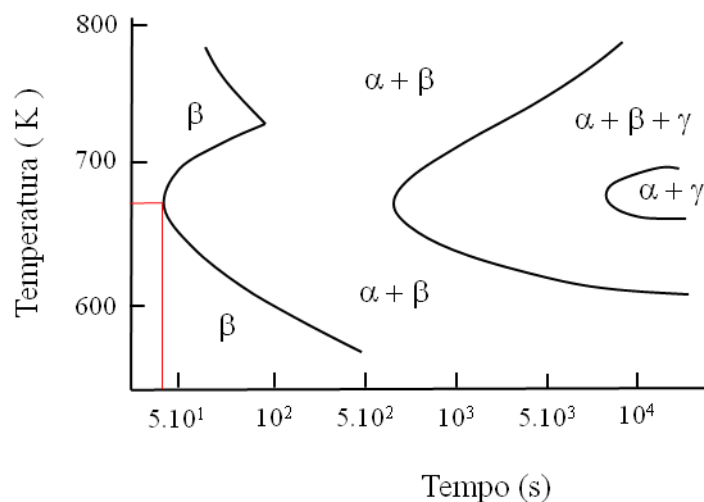


Figura 23 – Diagrama de transformação isotérmica da liga Cu 20Zn 5Al (porcentagem em massa).

Fonte: Delaey et al, apud Otsuka; Wayman, 1998, p. 145.

As duas figuras seguintes apresentam diagramas TTT obtidos a partir da martensita, que foi aquecida em patamares isotérmicos. Traçaram-se curvas medindo-se o tempo de obtenção de uma fração volumétrica predeterminada de fase α para várias temperaturas mantidas constantes (ASANOVIC'; DELIJIC'; JAUKOVIC', 2006). Na figura 24 à temperatura de 560 °C se obtém 10% de fase α no tempo de 8 s (escala logarítmica) no nariz da curva da liga Cu 17,9Zn 5,4Al (porcentagem em massa).

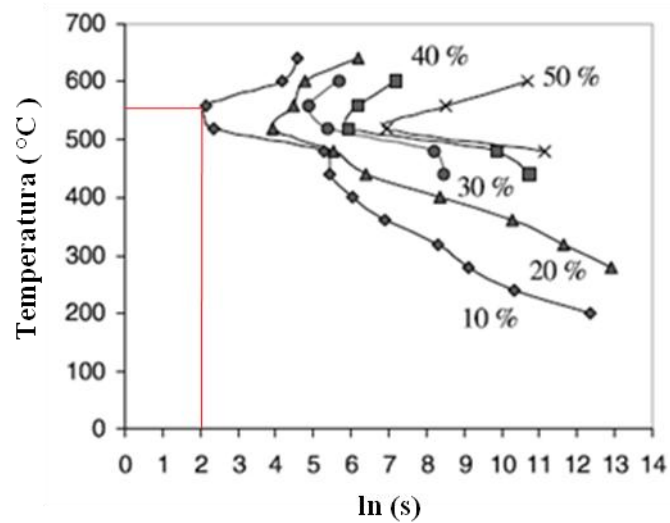


Figura 24 – Diagrama de transformação isotérmica da liga Cu 17,9Zn 5,4Al (porcentagem em massa).
Fonte: Asanovic'; Delijic'; Jaukovic', 2006, p. 155.

Na figura 25 à temperatura de 520 °C se obtém 10% de fase α em 2 s na liga Cu 25,7Zn 3,1Al (porcentagem em massa) no nariz da curva TTT.

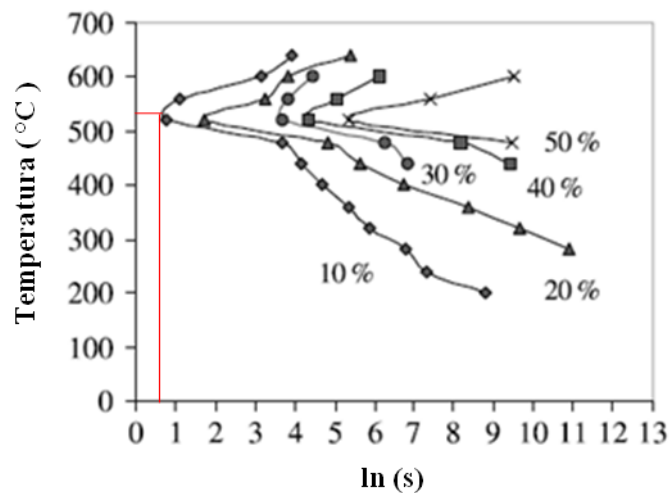


Figura 25 – Diagrama de transformação isotérmica da Liga Cu 25,7Zn 3,1Al (porcentagem em massa).
Fonte: Asanovic'; Delijic'; Jaukovic', 2006, p. 155.

O tempo decorrido para precipitar a fase α na liga Cu-17,9Zn-5,4Al (figura 24) é maior do que para a liga Cu-25,7Zn-3,1Al (figura 25). Os teores dos solutos, Zn e Al, na fase

α são menores que na fase de origem que nestes casos é a martensita. Desde que no Al tanto o ponto de fusão como o raio atômico são maiores que no Zn, a difusão dos átomos de Al é o fator dominante na taxa de precipitação da fase α . Portanto as amostras da liga Cu-17,9Zn-5,4Al requerem maior tempo para difusão dos átomos de Al para fora da região que será a fase α , em comparação com as amostras da liga Cu-25,7Zn-3,1Al (ASANOVIC'; DELIJIC'; JAUKOVIC', 2006). Assim para ligas Cu-Zn-Al com menores teores de Al é preciso meios de têmpera com maior severidade, para evitar a formação de fase α para uma mesma espessura de parede da peça. Pelo anexo A também se verifica que o coeficiente de difusão dos átomos de Al é menor que o de Zn.

2.3.9 Relação entre composição e temperatura M_s na liga Cu-Zn-Al

Para estabelecer uma relação entre a composição e a temperatura de transformação martensítica, os pesquisadores coletaram 138 temperaturas M_s de várias ligas Cu-Zn-Al de diferentes composições. Foi encontrada a seguinte expressão matemática, através de um programa de computador envolvendo regressão linear de primeira ordem utilizando duas variáveis independentes, concentrações de Zn e Al:

$$M_s \text{ (}^\circ\text{C)} = 1890 - 51\text{Zn (wt.\%)} - 134.5\text{Al (wt.\%)} \quad (6)$$

Usando esta relação, que prediz a temperatura M_s , é possível estimar a temperatura em que o efeito memória de forma se manifesta com razoável precisão antes de fundir a liga (LEE; WAYMAN, 1986).

2.3.10 Morfologia da fase α de Widmanstätten

A energia de ativação para o crescimento da morfologia de Widmanstätten é fornecida pelo rápido resfriamento ou grande superresfriamento. Conforme a velocidade de resfriamento aumenta, a difusão dos átomos para os contornos de alto ângulo torna-se lenta; mas se as distâncias de difusão são minimizadas pela morfologia da fase e o crescimento ocorre em direções cristalográficas preferenciais, a velocidade de crescimento pode ser aumentada. Para a morfologia de Widmanstätten o tamanho da placa ou da agulha diminui conforme a velocidade de resfriamento aumenta, e o crescimento ocorre principalmente ao

longo das direções para os quais os contornos de alto ângulo têm maior mobilidade na fase de origem. Nos contornos de baixo ângulo onde a fase de origem e a fase produto são semicoerentes, o crescimento das placas ou das agulhas é limitado quando em baixas temperaturas (TOMER, 1991).

A figura 26 mostra a fase α de Widmanstätten em matriz de fase β em uma liga 60%Cu-40%Zn (porcentagem em massa).

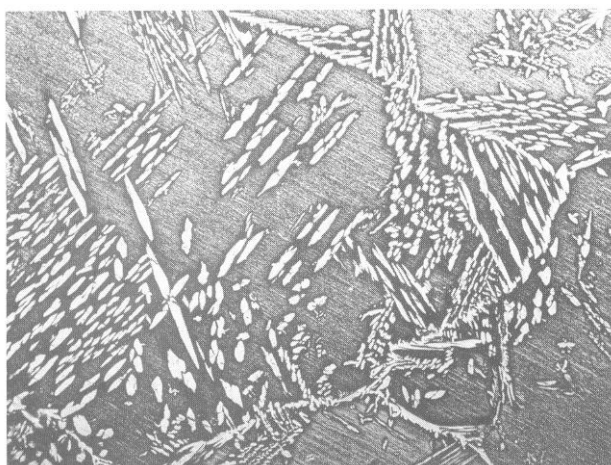


Figura 26 – Fase α em certos planos de β na estrutura de Widmanstätten em uma liga 60Cu-40Zn (porcentagem em massa). A mudança de orientação da fase α precipitada está associada com a orientação da fase β .
Fonte: Tomer, 1991, p.114.

2.3.11 Morfologia massiva

Na transformação massiva a fase de origem é decomposta em uma ou mais fases novas que têm a mesma composição da fase original, porém diferente estrutura cristalina. Nesta transformação ocorre migração de interface, da fase de origem com a fase de morfologia massiva, com movimentação civil dos átomos, portanto por difusão a curta distância em resfriamento rápido do material. A migração das interfaces α/β é termicamente ativada e semelhante à migração dos contornos dos grãos, durante a recristalização de uma fase, contudo com energia de ativação maior em várias ordens de grandeza, o que explica a elevada velocidade de transformação.

A figura 27 mostra a fase α massiva formada nos contornos dos grãos da fase β na liga binária Cu-38,7%Zn (porcentagem em massa) temperada a partir de 850 °C em salmoura à temperatura de 0 °C (PORTER; EASTERLING, 2004). A figura mostra também a formação de algumas pequenas precipitações a altas temperaturas nos contornos dos grãos, fase mais escura, devido à insuficiência de velocidade de resfriamento para evitar a formação destes precipitados antes do início da transformação massiva.

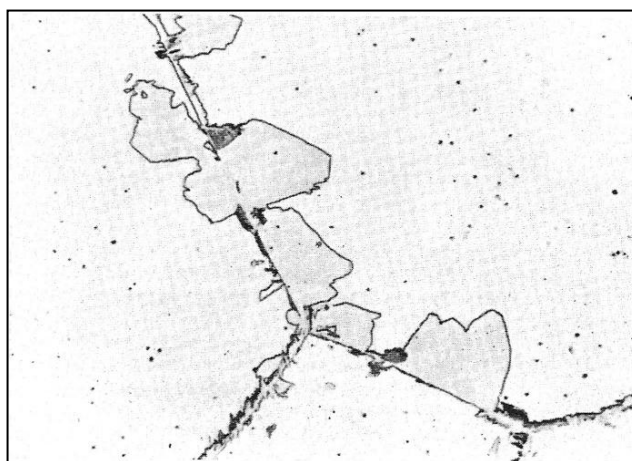


Figura 27 – Liga Cu-38,7Zn (porcentagem em massa).
Morfologia massiva da fase α nos contornos dos grãos da fase β . Algumas precipitações a temperaturas elevadas também nos contornos dos grãos.

Fonte: Hull; Garwood, 1956 apud Porter; Easterling, 2004, p.355.

A figura 28 apresenta um diagrama tempo temperatura transformação com resfriamento contínuo (TRC) esquemático de liga Cu-Zn, mostrando a velocidade necessária de resfriamento para a formação da morfologia massiva da fase α , em comparação com as de obtenção da morfologia da fase α de Widmanstätten e obtenção da martensita. Curva 1: resfriamento lento produzindo grãos equiaxiais de fase α . Curva 2: resfriamento mais rápido que na curva 1 produzindo a fase α de Widmanstätten. Curva 3: têmpera com velocidade moderada de resfriamento produzindo a morfologia massiva. A morfologia massiva é formada em velocidades de resfriamento elevadas o bastante para reter a fase β em temperaturas abaixo das do seu campo no diagrama de equilíbrio, assim a fase α de morfologia massiva

mantém a composição da fase β de origem na liga Cu-Zn. Curva 4: resfriamento mais rápido que na curva 3 formando martensita.

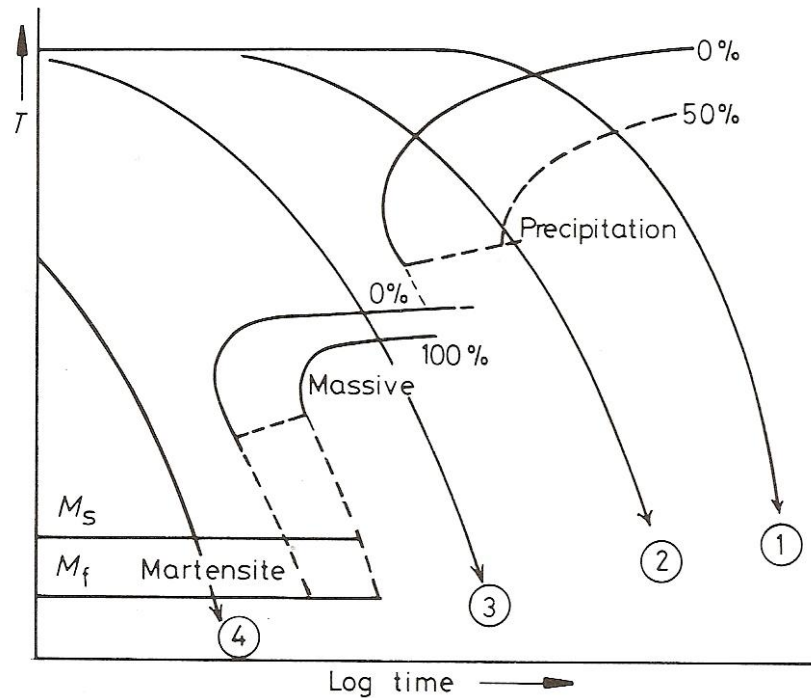


Figura 28 – Possível diagrama TRC, esquemático, para liga Cu-Zn.

Fonte: Porter; Easterling, 2004, p. 354.

Nas ligas Cu-Zn-Al com baixos teores de Al, em torno de 3,0 a 3,5%, para formar martensita em toda a microestrutura é preciso elevadas velocidades de resfriamento para evitar a formação da fase α nas suas morfologias: equiaxial, Widmanstätten e massiva.

2.3.12 Fase gama

Em liga Cu-Zn-Al forma-se a fase γ em aquecimentos a temperaturas de 523 a 773 K (FURLANI; STIPCICH; ROMERO, 2004). Conforme os autores a fase γ é precipitada a temperaturas de 523 a 773 K com formatos diferentes. A 523 K o formato é de pares de asas de borboleta simétricas, a 713 K o formato é de roseta como mostrado na figura 29, e a 748 K se torna aproximadamente globular. Na figura 29 a fase matriz é β , os precipitados mais finos

contornando grãos são fase α de Widmanstätten e os precipitados de cor cinza maiores são de fase γ .

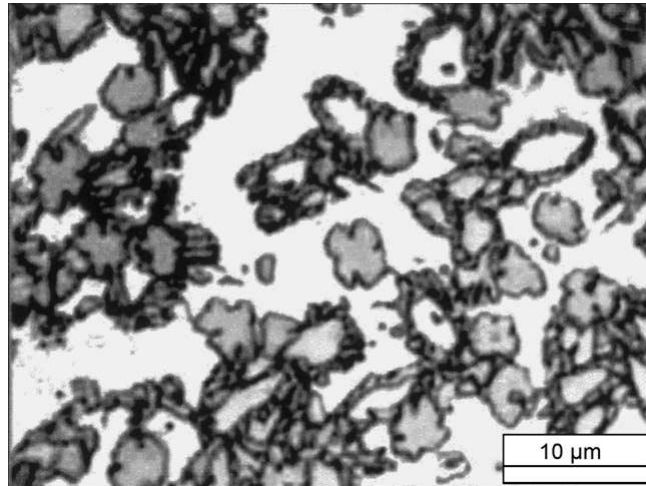


Figura 29 – Liga 75,283Cu-16,565Zn-7,759Al-0,300Ti-0,075B (porcentagem em massa). Amostra aquecida à 713 K por 600 s. Fase γ na forma de roseta, α de Widmanstätten na forma de finos precipitados em contornos de grãos em matriz de fase β . Microscópio óptico.

Fonte: Furlani; Stipcich; Romero, 2004, p. 389.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Obtenção da liga

A liga Cu-Zn-Al selecionada para este trabalho foi fundida em um forno de indução do IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas. O vazamento foi feito em molde metálico obtendo-se um lingote medindo aproximadamente 33 por 33 mm de base e 65 mm de altura.

O lingote foi cortado em secções longitudinais utilizando-se uma máquina com disco abrasivo refrigerado a água resultando em três partes de aproximadamente 33 mm de largura por 9,3 mm de espessura e 65 mm de comprimento conforme mostrado na figura 30. As faces com acabamento do corte foram lixadas com refrigeração a água para acerto do paralelismo para posterior laminação.

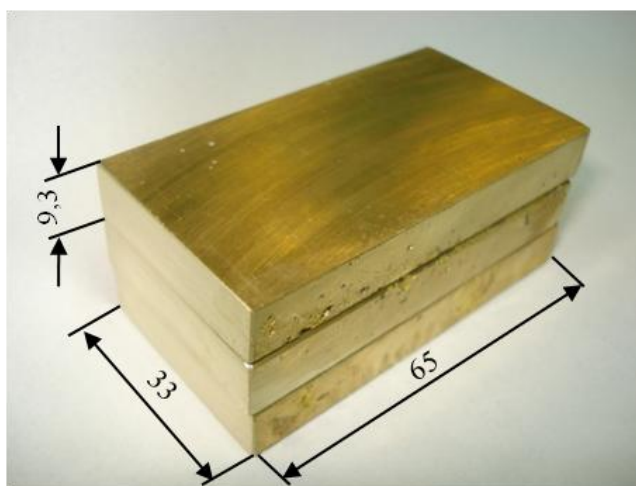


Figura 30 – Lingote cortado em duas secções longitudinais e as partes empilhadas reconstituindo a forma aproximada do fundido.

Dimensões aproximadas em mm.

3.2 Caracterizações microestruturais

3.2.1 Preparação das amostras metalográficas

As amostras foram cortadas com disco abrasivo refrigerado, ou com serra manual nos casos de amostra muito pequena; sendo a superfície formada pelo corte, lixada para remover o

encruamento. Os corpos de prova foram embutidos em baquelite e lixados sempre com refrigeração intensa para evitar transformação de fase. As granas das lixas usadas foram 220, 320 e 500. O polimento, mecânico, foi realizado em politriz semi-automática com feltro empregando-se partículas de diamante de 3 μm em suspensão em líquido refrigerante e lubrificante solúvel em água, já preparado pelo fabricante deste meio abrasivo. O acabamento final foi feito em pasta de diamante de 0,25 μm refrigerando-se com álcool, e em alguns casos foi finalizado em seguida com polimento em suspensão de alumina de 0,05 μm em água deionizada.

O ataque químico para revelar as microestruturas foi realizado por imersão no reagente chamado percloroato de ferro e no reagente dicromato de potássio. Ambos os reagentes revelam as fases α (independente da morfologia), β , γ e martensita. Contudo na liga Cu-Zn-Al deste trabalho, o reagente percloroato de ferro revela melhor os contornos dos grãos e detalhes da fase β , e o reagente dicromato de potássio revela melhor os contornos dos grãos da fase α . A fase β possuindo maiores teores de Zn e Al em relação à fase α , é atacada mais facilmente, portanto deve ser examinada em primeiro lugar e em seguida a fase α pode ser atacada mais intensamente quando necessário com o reagente dicromato de potássio; nestas ocasiões a fase β pode tornar-se excessivamente atacada.

3.2.2 Análise microestrutural

A análise microestrutural foi quase totalmente realizada por microscopia óptica, exceto a morfologia de Widmanstätten da fase α muito fina, uma precipitação de α ocorrida aparentemente como se fosse massiva e uma amostra martensítica foram observadas através do MEV. A preparação de amostra para o MEV foi a mesma efetuada para microscopia óptica.

3.2.3 Medição do tamanho de grão

Os tamanhos de grãos das amostras foram medidos empregando-se o método do intercepto linear e circular que é um dos procedimentos padronizados pela norma ASTM E-112 (1996). Neste método pode ser contado o número de interseções de uma linha reta ou circular com os contornos dos grãos. Este método pode ser aplicado independentemente da forma dos grãos, empregando-se a equação abaixo:

$$d = \frac{L_T}{P_1 \times M} \quad (7)$$

onde

d: diâmetro planar médio de grão;

L_T : comprimento total da linha teste;

P_1 : número de intersecções da linha com os contornos dos grãos;

M: aumento.

(PADILHA; AMBROZIO FILHO, 2004)

A medição de tamanho de grão foi realizada por analisador de imagem com resultados do diâmetro médio em μm por ser a unidade normalmente utilizada nos trabalhos com liga Cu-Zn-Al encontrados na literatura. Utilizou-se o programa de computador Axio Vision 4.7[®] da Zeiss no qual se traça uma linha reta ou uma circunferência, com o *mouse*, sobre os grãos que aparecem no monitor. Junto à reta traçada, aparece o valor numérico do comprimento desta linha no aumento de imagem que estiver sendo utilizado, portanto já sendo o valor de L_T . Analogamente traçando-se uma circunferência sobre os grãos, aparece indicado o valor real do raio que multiplicado por 2π resulta em L_T . Obtendo-se assim o comprimento da linha teste L_T da equação 7, não precisando dividir pelo aumento M da equação.

Na contagem do número de intersecções, o valor de P_1 na equação 7, foi adotado o critério do número de intersecções como sendo igual ou maior que 35, para que se tenha uma precisão satisfatória do tamanho de grão. Quando em uma única linha teste L_T , não foi atingido o número mínimo de intersecções conforme o critério adotado foi somado os números de intersecções de várias linhas, e esta soma dividida pelo valor da soma dos comprimentos das linhas, desta forma estando de acordo com a equação 7. Quando a linha teste tangencia um grão foi contada uma (1) intersecção, no caso de ponto triplo de grãos, uma e meia ($1\frac{1}{2}$) intersecções (PADILHA; AMBROZIO FILHO, 2004). No caso da ponta da linha reta terminar dentro de um grão, não foi contada nenhuma intersecção, e no caso da ponta coincidir com um contorno foi contada meia ($1/2$) intersecção conforme norma ASTM E-112 (1996). As maclas não foram consideradas contornos de grão neste procedimento.

A figura 31 mostra um exemplo de uma linha reta traçada através do analisador de imagens sobre grãos de fase β ; onde pelo critério mencionado acima $L_T = 107,54 \mu\text{m}$ e $P_1 = 1/2 + 5 + 1/2 = 6$ intersecções.

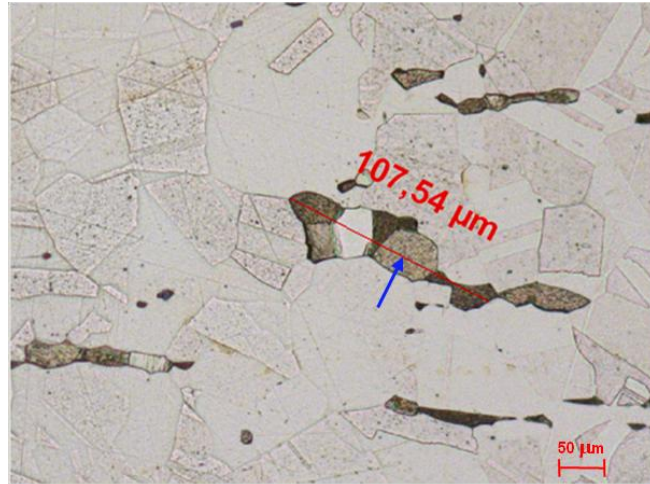


Figura 31 – Liga Cu-25,5Zn-3,15Al (porcentagem em massa) laminada a frio com redução de 60% e recozida a 600 °C. Seta indicando uma linha traçada sobre seis grãos de fase β , com ambas as pontas em contornos de grão e o comprimento da linha indicado em μm .

Microscópio óptico. Ataque: percloreto de ferro.

A figura 32 ilustra um exemplo de uma linha circular traçada sobre grãos de fase α , utilizando-se o analisador de imagens, onde pelo critério adotado acima $L_T = 2 \times \pi \times 247,31 =$

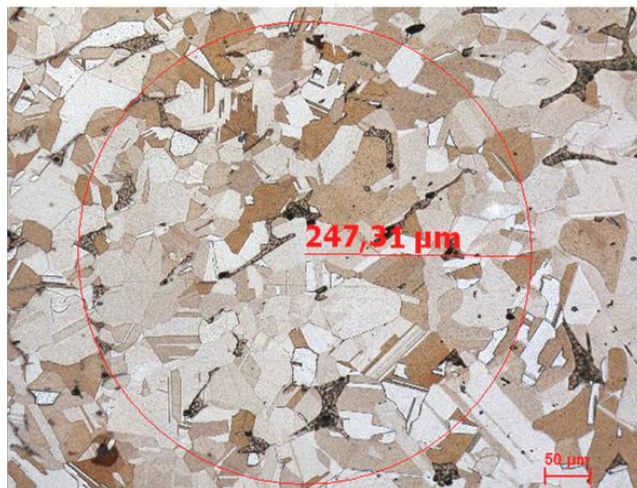


Figura 32 – Liga Cu-25,5Zn-3,15Al (porcentagem em peso) laminada a frio com redução de 15% e recozida a 500 °C. Linha circular traçada sobre 39 grãos de fase α , e o valor do raio da circunferência indicado em μm .

Microscópio óptico. Ataque: dicromato de potássio.

1553,9 μm e $P_1 = 39$ intersecções; diâmetro médio do grão $d = 39,84 \mu\text{m}$ (equação 7).

3.2.4 Fração volumétrica das fases

A fração volumétrica das fases foi determinada por análise de área por analisador de imagens. A fração de área entre fases em uma secção polida é igual à fração em volume, independente da microestrutura, desde que as medições em área sejam feitas ao acaso (PADILHA; AMBROZIO FILHO, 2004).

A figura 33 ilustra um resultado de análise de área executada automaticamente em um campo de duas fases α e β . O programa coloriu a fase β , nomeando-a como fase 2 e computou a fração volumétrica desta fase (21,84%).

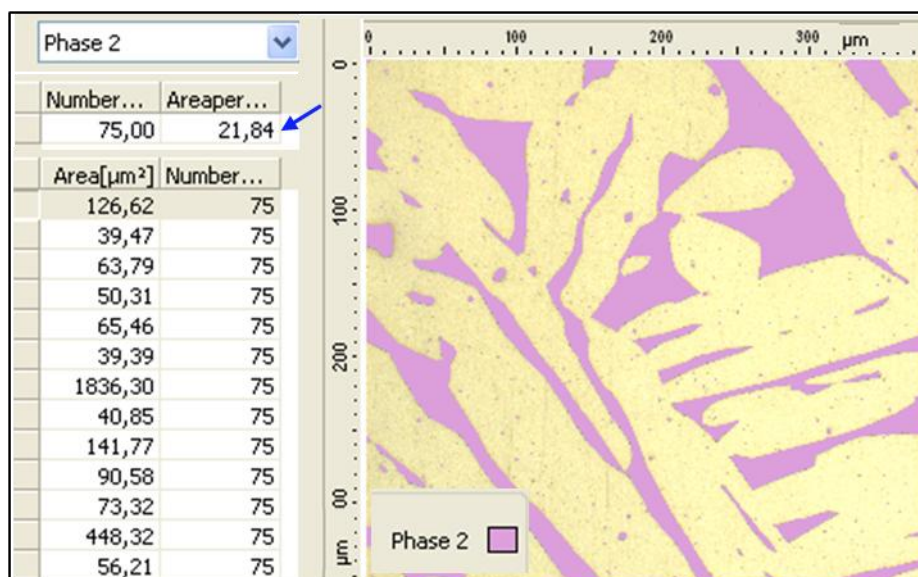


Figura 33 – Partes justapostas das etapas de análise de área. Liga Cu-25,5Zn-3,15Al (porcentagem em massa) fundida e homogeneizada. Seta indicando a porcentagem da fase 2, β no caso, sendo neste exemplo, a soma de 75 áreas de fase β dividida pela área total da imagem. Microscópio óptico. Ataque: percloroeto de ferro.

A figura 34 apresenta o início do processo de contagem das áreas de uma terceira fase que é contornada pelo *mouse* manualmente; o programa indica o valor numérico de cada área com o contorno fechado. Neste caso os valores das pequenas áreas circundadas são somados e a soma dividida pela área total, do campo em análise, manualmente.

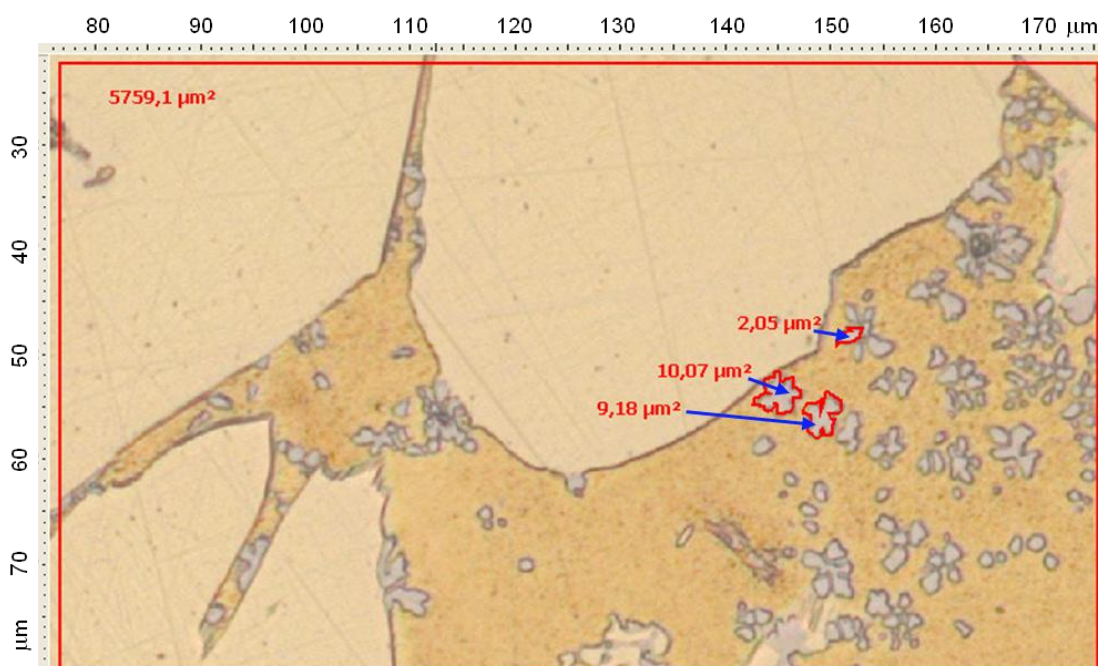


Figura 34 – Início de cálculo da fração de área da fase gama na liga Cu-25,5Zn-3,15Al (porcentagem em massa) fundida, homogeneizada, aquecida a 370 °C por 4 h e resfriada em água. Setas indicando o valor de algumas áreas de fase gama, o valor da área total está indicado na parte superior esquerda da figura (5759,1 μm^2). Microscópio óptico. Ataque: percloroeto de ferro.

Foi adotado como resultado de determinação de fração volumétrica, a média aritmética dos resultados de seis campos observados em cada amostra, utilizando-se o menor aumento que ainda possibilitasse colorir automaticamente ou contornar manualmente, com nitidez, a fase que estivesse ocupando menores áreas.

3.3 Análises químicas

As amostras da liga homogeneizada, conforme item 3.5.1, foram submetidas à análise química por espectrometria de emissão com ICP no laboratório da Mercedes-Benz. As fases de amostras tratadas termicamente foram analisadas pelo método semi-quantitativo por EDS. Os resultados adotados de EDS são médias aritméticas de três ensaios deste instrumento, mantendo-se as duas casas decimais apesar de o mesmo não ter essa precisão. A preparação de amostra para EDS foi a mesma da metalográfica, sendo a intensidade do ataque bem leve, somente o mínimo necessário para discernimento das fases na imagem do MEV, para que a formação do produto de reação causada pelo ataque metalográfico seja a mínima possível para

que não ocorra interferência destes produtos na análise das fases. O reagente de ataque metalográfico para análise por EDS foi o dicromato de potássio.

3.4 Conformação por laminação a frio

A liga homogeneizada a 600 °C por 8 h foi laminada a frio pelo laminador Mangels 2878 a 348 RPM com diâmetro dos cilindros de 187,8 mm, no Centro de Laboratório de Materiais da FEI.

As dimensões iniciais do material a ser laminado foram: ≈ 33 mm de largura $\times 9,3$ mm de espessura $\times 65$ mm de comprimento como mostrado na figura 30.

A redução por passe foi de 5%; sendo a redução total calculada conforme equação abaixo:

$$RT = \frac{h_0 - h_s}{h_0} \times 100 \quad (8)$$

onde:

RT é a redução total; foram realizadas reduções de 15%, 30%, 40% e 60% no mesmo sentido de laminação;

h_0 é a espessura inicial de entrada do material no laminador;

h_s é a espessura final de saída do material.

3.5 Tratamentos térmicos

3.5.1 Tratamento térmico de homogeneização

A liga fundida foi aquecida a 600°C durante 8 h, em um forno tipo mufla, em seguida resfriada em água para manter a microestrutura obtida nesta temperatura. No aquecimento de 500 °C a 600 °C obtém-se maiores frações volumétricas de fase α (CFC) que é a fase dúctil nas ligas Cu-Zn-Al, e para maiores temperaturas nesta faixa tem-se maior coeficiente de difusão dos elementos que compõem a liga nas fases α e β da liga Cu-Zn-Al (anexo A), para homogeneização. Além disso, neste tratamento não se forma fase α com morfologias aciculares ou a de Widmanstätten que são menos dúcteis que na forma de dendritas.

3.5.2 Tratamento térmico de recristalização

Com o intuito de verificar a influência do grau de redução a frio, e da temperatura de aquecimento posterior a deformação plástica, no tamanho de grão recristalizado, as amostras laminadas foram submetidas ao tratamento de recristalização a temperaturas de 400, 500 e 600 °C para cada redução de laminação, e resfriadas em água para manter a microestrutura resultante nas temperaturas de aquecimento para o estudo das mesmas.

3.5.3 Tratamento térmico de betatização e têmpera

O aquecimento para betatização foi feito a temperaturas de 700, 750, 800, 850 e 900 °C, na liga homogeneizada a 600 °C por 8 h. O resfriamento foi feito em água com agitação a partir das temperaturas citadas. A figura 35 indica as fases previstas nos aquecimentos

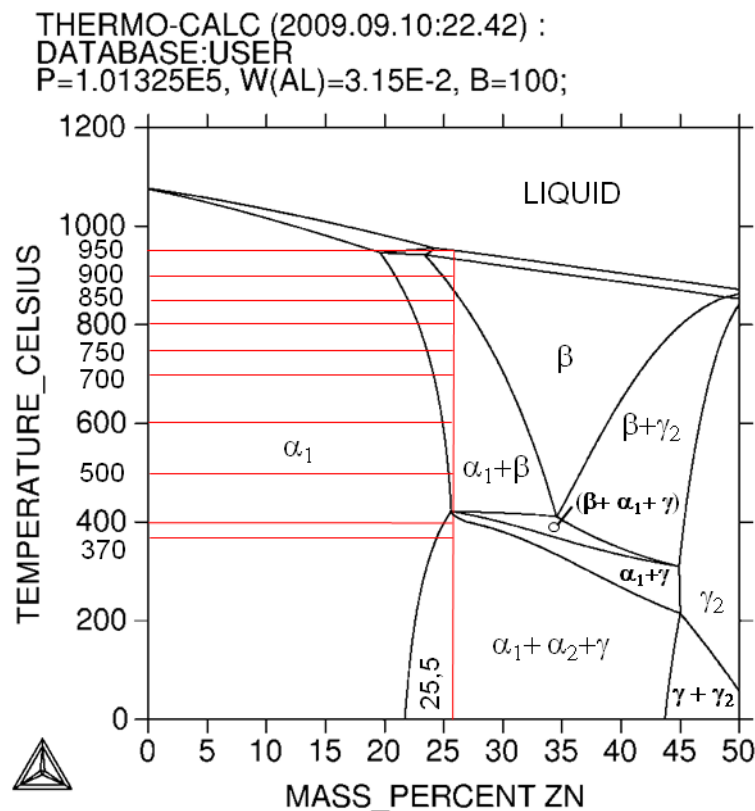


Figura 35 – Isopleta calculada a 3,15% Al (em massa percentual) para a liga Cu-Zn-Al, com base de dados otimizados por Miettinen (2002). Traçada uma linha vertical em 25,5% Zn. Estes teores de Al e de Zn correspondem aos da liga deste trabalho.

mencionados.

3.5.4 Tratamento térmico para formação da fase γ

A fase γ foi detectada após aquecimento a 370 e também a 400 °C seguido de resfriamento em água, em amostra fundida e homogeneizada, como previsto na figura 35.

3.6 Ensaio de dureza

Foram realizadas medições de microdureza Vickers, principalmente nas fases α e β das amostras encruadas na laminação, com a finalidade de comparar entre si os efeitos de diferentes reduções, grau de deformação, na dureza destas fases. Este ensaio foi feito nas mesmas amostras preparadas para o exame metalográfico. Foram adotados quatro valores de dureza medidos para cada fase ou grau de deformação plástica, calculando-se a média e o desvio padrão. Foram realizados ensaios de dureza também nas amostras, com diferentes graus de encruamento, aquecidas para recristalização a temperaturas de 400, 500 e 600 °C.

3.7 Determinação da temperatura M_s

A temperatura M_s foi determinada nas amostras betatizadas a temperatura de 750 °C e a 800 °C, através do DSC no laboratório da Mercedes-Benz.

A escolha das temperaturas citadas de betatização foi devida aos teores de Al e de Zn na fase β produzirem temperaturas M_s acima da temperatura ambiente, para que pudéssemos observar a martensita a temperatura ambiente, e não muito acima de 100 °C por entrar numa faixa de temperaturas M_s menos usuais na aplicação das ligas com memória de forma.

Para o ensaio no DSC foram preparadas amostras de aproximadamente 6,7 mm de diâmetro e 1,0 mm de altura, por corte com serra manual e lixamento até grana 500 refrigerado com água, sendo manual o lixamento final para facilitar o acerto das dimensões. Foi utilizado o DSC com fluxo de calor, com um (1) aquecedor no qual a amostra e a referência são aquecidas na mesma câmara.

As curvas do DSC foram obtidas, com três ciclos térmicos de - 40 °C a 200 °C, sendo a taxa de aquecimento e de resfriamento de 10 °C/min. Para interpretar as curvas foi adotado

o critério da intersecção de tangentes a curva ascendente e descendente, nos trechos mais retilíneos, com a linha de base.

A figura 36 ilustra esquematicamente o procedimento citado; nesta figura está traçada a linha reta chamada linha de base entre os pontos 1 e 2 junto aos pontos de inflexão; o ponto

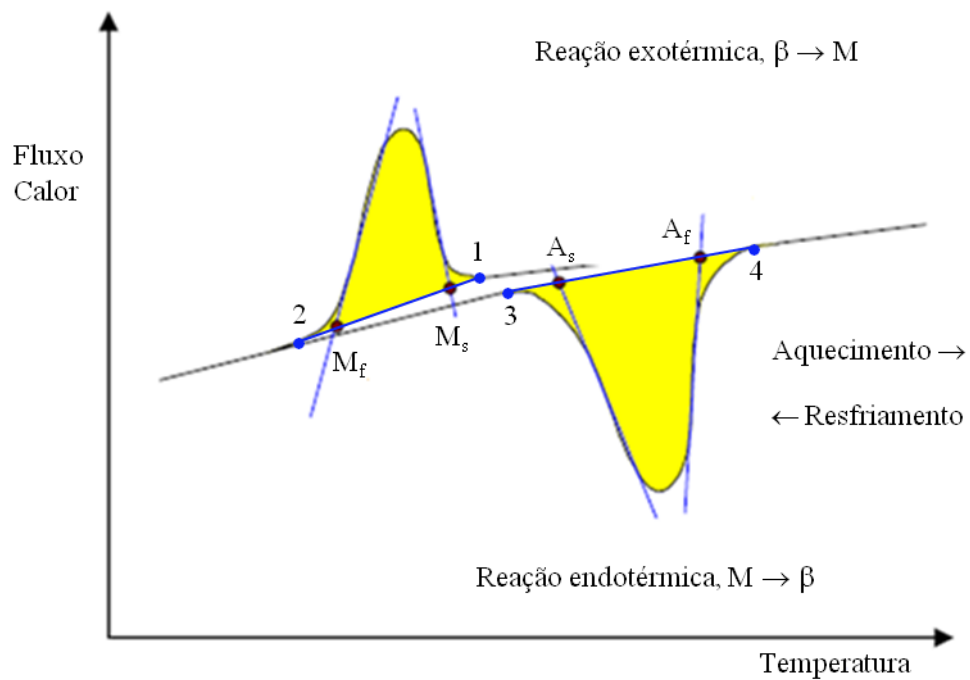


Figura 36 – Curvas esquemáticas do DSC mostrando temperaturas críticas de transformação: M_s , M_f , A_s e A_f . As transformações de fase são de β para martensita (M) e desta para β .

Fonte: adaptado de Tarhan, 2004, p.68.

de intersecção desta linha com a tangente ao trecho descendente é adotado como ponto M_s , cujo valor em escala de temperatura é encontrado traçando-se uma linha vertical passando por esse ponto e chegando até a abscissa do gráfico. Na prática os pontos 1 e 2 são pontos próximos aos pontos de inflexão da curva, que aparecem quando se prolonga uma tangente fora do pico, na direção de maior tendência apresentada pela curva fora do pico, sendo o prolongamento na base do pico. De maneira análoga são encontradas as temperaturas M_f , A_s e A_f .

A temperatura M_s obtida por DSC foi comparada com a M_s calculada pela equação 6, do item 2.3.9 deste trabalho. Os teores de Zn e de Al, que são termos da equação, foram obtidos da análise química da martensita por EDS, já que é esta fase que foi originada da fase

β . Não foi possível utilizar os valores dos teores de Zn e Al do material como um todo, devido à presença de fase α nas temperaturas de betatização de 750 e 800 °C na liga utilizada neste trabalho, isto é a composição da fase β não é a mesma da liga.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Composição química da liga

A análise química do material estudado no estado homogeneizado foi realizada por espectrometria de emissão com ICP apresentando o resultado mostrado na tabela 1.

Tabela 1 - Composição química do material estudado

Material	Elementos químicos (% em massa)						
	Cu	Zn	Al	Pb	Ni	Si	Fe
Cu-Zn-Al	balanço	25,497	3,153	0,048	0,036	0,032	0,015

4.2 Tratamento térmico de homogeneização

Os microconstituintes no estado bruto de fusão são dendritas de fase α , e fase β nos espaços interdendríticos como mostrado na figura 37(A).

O tratamento térmico de homogeneização, realizada a temperatura de 600 °C durante 8 h aumentou levemente a fração volumétrica da fase α na microestrutura bifásica α e β , em relação à do bruto de fusão, como pode ser visto na figura 37(B). Na liga homogeneizada

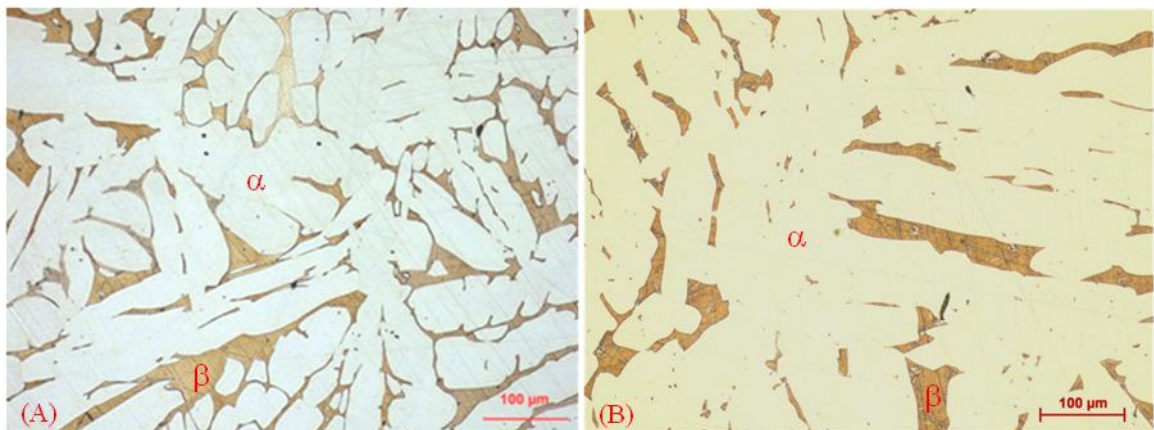


Figura 37 – Liga Cu-Zn-Al com 71,35%Cu; 25,5%Zn e 3,15%Al (porcentagem em massa). Microscópio óptico. (A) Estado bruto de fusão. (B) Fundida e homogeneizada a 600 °C por 8 h e resfriada em água.

Fases α e β nas ambas as micrografias. Fração volumétrica das fases: 84% α e 16% β no bruto de fusão; 90% α e 10% β no homogeneizado. Microscópio óptico. Ataque: percloroeto de ferro.

observam-se interfaces α/β mais planas em comparação com as do bruto de fusão conforme figura 37(B) por ter ocorrido uma grande difusão de átomos durante o aquecimento. Este tratamento efetuado foi também a preparação do material para a laminação a frio.

A tabela 2 apresenta resultados de medição de microdureza Vickers, utilizando carga de 0,025 kg, nas fases α e β nos estados iniciais do material deste trabalho. O maior valor de dureza da fase α na liga homogeneizada, em relação ao da liga bruta de fusão, se explica pelo fato da fração volumétrica desta fase ser maior na homogeneizada, ficando com maior teor de Al e Zn. A fração volumétrica da fase β é menor na homogeneizada, também ficando com maior teor de Al e Zn, assim aumentado a dureza desta fase levemente.

Tabela 2 – Microdureza Vickers das fases α e β para a liga Cu-Zn-Al com 71,35%Cu; 25,5%Zn e 3,15%Al (porcentagem em massa) no estado bruto de fusão e no homogeneizado.

Estado da liga	HV 0,025 (kg/mm ²)					
	Fase α			Fase β		
	Valores medidos	Média	Desvio padrão	Valores medidos	Média	Desvio padrão
Bruto de fusão	79	80,75	1,71	157	167	9,62
	80					
	81					
	83					
Homogeneizado	97	102	5,35	164	175,25	9,07
	98					
	105					
	108					

4.3 Laminação

Estão mostradas na figura 38 as microestruturas resultantes da laminação. Não foi possível observar as bandas de deformação na fase α com redução de 15%, contudo verifica-se pelas tabelas 2 e 3 que houve um incremento na dureza desta fase com esta redução, indicando que houve deformação da mesma.

A deformação da fase α foi iniciada a reduções menores que a necessária para deformação da fase β . Com 30% de redução as bandas de deformação de α já estão com a

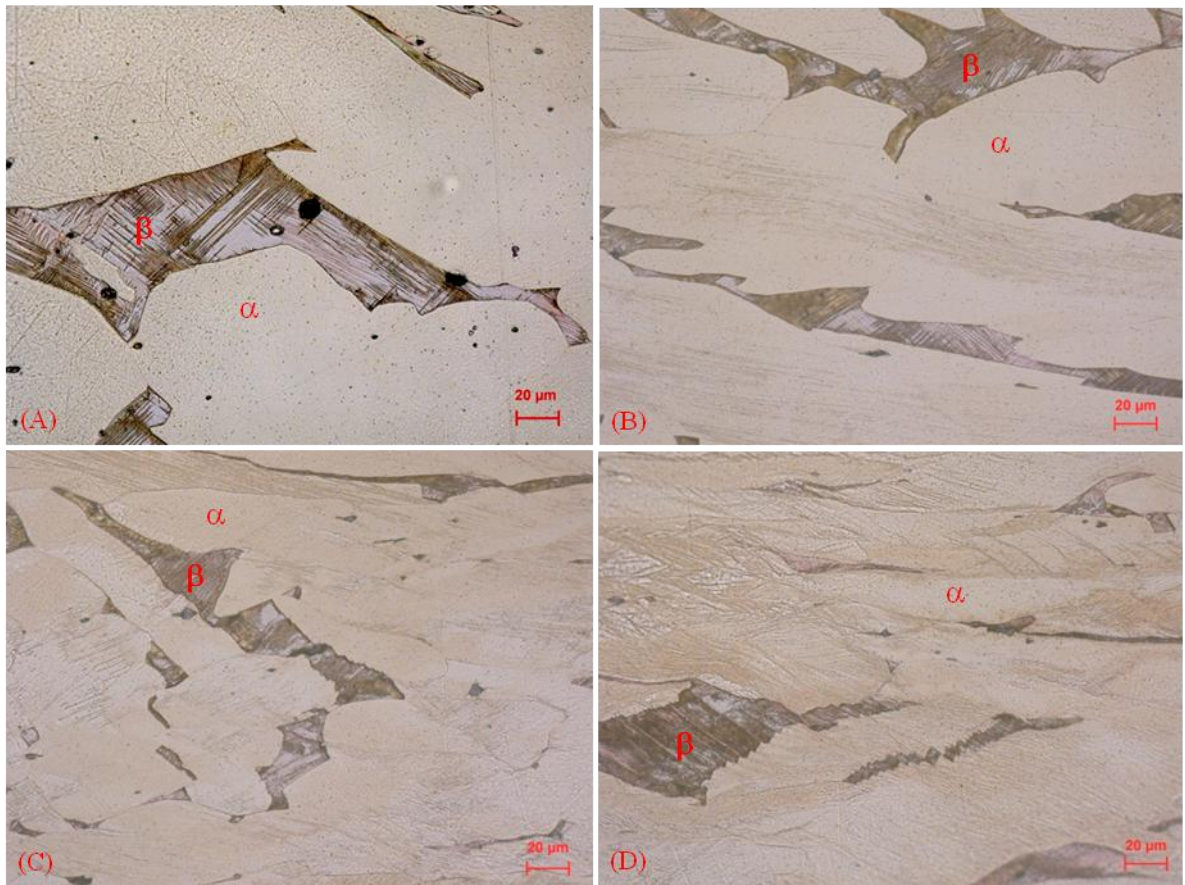


Figura 38 – Liga Cu-Zn-Al com 71,35%Cu; 25,5%Zn e 3,15%Al (porcentagem em massa). Fundido, homogeneizado a 600 °C por 8 h e resfriado em água. Redução de 15% em (A), 30% em (B), 40% em (C) e 60% em (D). Observam-se bandas de deformação na fase β , em todas as reduções. Na fase α as bandas de deformação são visíveis a partir de 30% de redução. Sentido de laminação: da esquerda para a direita nas fotos. Microscópio óptico. Ataque: perclorato de ferro.

curvatura (distorcidas) devido ao maior grau de deformação, e fora do ângulo de 45° em relação à direção horizontal de laminação como mostradas na figura 38(B). A deformação ocorre por tensões de cisalhamento a 45° em relação à direção horizontal das tensões de tração, e também em relação à direção vertical da tensão de compressão, sendo estas tensões impostas pelos cilindros de laminação.

A fase β apresenta bandas de escorregamento a 45°, em relação à direção de laminação, nas reduções efetuadas de 15 a 60%.

A tabela 3 apresenta os valores de microdureza Vickers das fases α e β , em função da redução a frio das amostras de 0 (zero), 15 e 30%.

Tabela 3 – Microdureza Vickers das fases α e β para a liga Cu-Zn-Al com 71,35%Cu; 25,5%Zn e 3,15%Al (porcentagem em massa) nas amostras com reduções a frio de 0%, 15% e 30%.

Fase	HV 0,025 (kg/mm ²)								
	Redução de 0%			Redução de 15%			Redução de 30%		
	Valores medidos	Média	Desvio padrão	Valores medidos	Média	Desvio padrão	Valores medidos	Média	Desvio padrão
α	97	102	5,35	122	130	7,87	150	167,25	11,76
	98			125			170		
	105			134			173		
	108			139			176		
β	164	175,25	9,07	178	188	11,22	195	210,5	12,71
	174			181			206		
	177			190			217		
	186			203			224		

Para redução de 15% já houve um aumento de microdureza das fases α e β em relação ao material homogeneizado, sendo este aumento mais significativo para a fase α .

A tabela 4 mostra os valores de microdureza Vickers das fases α e β , para reduções a frio de 40 e 60%.

Tabela 4 – Microdureza Vickers das fases α e β para a liga Cu-Zn-Al com 71,35%Cu; 25,5%Zn e 3,15%Al (porcentagem em massa) nas amostras com reduções a frio de 40 e 60%.

Fase	HV 0,025 (kg/mm ²)					
	Redução de 40%			Redução de 60%		
	Valores medidos	Média	Desvio padrão	Valores medidos	Média	Desvio padrão
α	184	214	20	200	238,5	26,64
	224			244		
	224			249		
	224			261		
β	212	243,5	27,31	227	248	22,55
	230			230		
	261			267		
	271			268		

A figura 39 apresenta os mesmos dados, das tabelas descritas, na forma de gráfico no qual se observa melhor a aproximação dos valores médios de dureza das fases α e β , entre si, para maiores graus de encruamento.

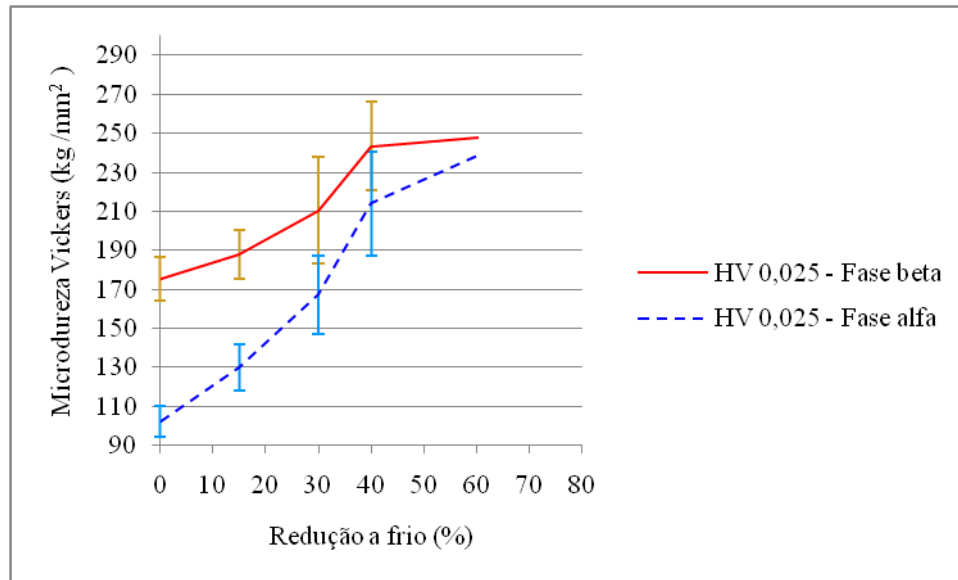


Figura 39 – Liga Cu-Zn-Al com 71,35%Cu; 25,5%Zn e 3,15%Al (porcentagem em massa). Fundido, homogeneizado a 600 °C por 8 h e resfriado em água. Microdureza Vickers das fases α e β , utilizando carga de 0,025kg, em função da redução. Redução de 0% corresponde ao estado homogeneizado sem encruamento.

O valor de dureza da fase α em regiões mais encruadas é bem próximo do encontrado na fase β da mesma região, este resultado é explicado pelo fato de a fase α possuindo estrutura CFC se deformar mais facilmente que a fase β de estrutura CCC, atingindo um grau de deformação maior que a da fase β . Encontra-se na literatura um caso semelhante ao descrito, que é o da liga binária 60%Cu-40%Zn (em massa percentual) com duas fases α e β , a fase α se deforma plasticamente a tensões menores que a do encruamento da β ; e mesmo após alto grau de encruamento de ambas, a fase α se deforma ainda mais severamente (HORNBOGEN; KÖSTER, 1970). Para redução de 60% houve um pequeno aumento de microdureza da fase β nas regiões mais encruadas em relação à redução anterior de 40%. Observando-se a fase β em vários campos das amostras deformadas a 40 e 60% de redução, pode-se deduzir que a 60% de redução os grãos mais encruados anteriormente, tendem a se manter no mesmo grau de encruamento, por ter maior resistência à deformação; enquanto que

os grãos que não estiveram com os planos de escorregamento favoráveis a deformação, em passes anteriores de laminação, passaram a ser mais deformados plasticamente.

A máxima redução possível sem aparecimento de defeitos visíveis foi de 80%, acima desta redução surgem trincas em ambas as bordas da amostra laminada devido à queda de ductilidade por severa deformação plástica.

A figura 40 apresenta a amostra trincada nas duas bordas laterais após redução de 85%.

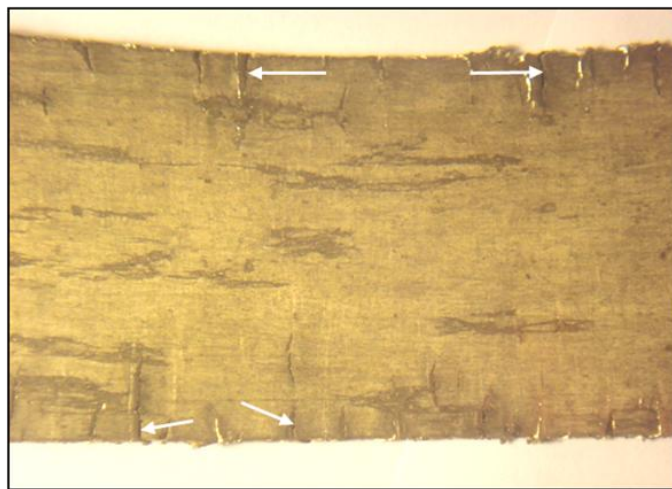


Figura 40 – Liga Cu-Zn-Al com 71,35%Cu; 25,5%Zn e 3,15%Al (porcentagem em massa). Fundido, homogeneizado a 600 °C por 8 h e resfriado em água. Redução de 85%. Setas indicando trincas nas bordas.

4.4 Tratamento térmico de recristalização

4.4.1 Local de início de recristalização da fase α

Com a finalidade de observar o local de início de recristalização da fase α , foi aquecida uma amostra encruada na laminação com redução de 40%, a temperatura de 400 °C por 15 minutos. A amostra com a redução citada foi escolhida por ter apresentado diferentes graus de encruamento da fase α numa mesma secção metalográfica, já que é esperado o início da recristalização em regiões mais encruadas por terem maior distorção (maior densidade de discordâncias). A temperatura de aquecimento foi adequada para o propósito, sendo suficiente

para fornecer energia de ativação para nucleação de novos grãos nas regiões mais encruadas; temperaturas maiores formariam núcleos também em sítios menos encruados. O tempo de aquecimento na temperatura citada foi o suficiente para o crescimento de novos grãos até um tamanho tal que possam ser vistos facilmente ao microscópio óptico.

A figura 41 mostra grãos de fase α recristalizados que nuclearam em regiões mais encruadas desta fase, nos contornos de grão da mesma fase e em contornos de fase, isto é junto a fase β .

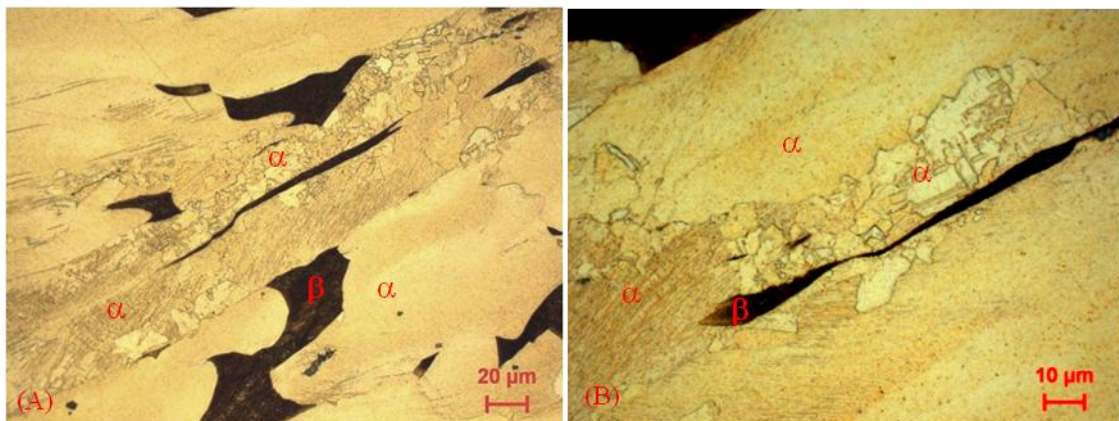


Figura 41 – Liga Cu-Zn-Al com 71,35%Cu; 25,5%Zn e 3,15%Al (em massa percentual). Fundido, homogeneizado, laminado a frio com redução de 40% e aquecido a 500 °C por 15 minutos. (A) Grãos recristalizados de fase α nos contornos dos grãos da mesma fase, nos grãos mais encruados. (B) Mesma amostra do lado (A) desta figura mostrando novos grãos de α nucleados nas interfaces desta fase, quando encruada, com a β (contornos de fase). Microscópio óptico. Ataque: percloroeto de ferro.

4.4.2 Aquecimento a 400, 500 e 600 °C por 1 hora

Com o intuito de verificar o resultado da combinação de várias temperaturas de aquecimento com várias reduções na laminação, as amostras encruadas foram aquecidas a temperaturas de 400, 500 e 600 °C durante 1 hora, e resfriadas em água para cada redução de laminação. A finalidade do resfriamento em água foi manter a microestrutura resultante durante as temperaturas de aquecimento, para ser observada a temperatura ambiente.

A figura 42 ilustra as microestruturas após os tratamentos térmicos descritos para reduções de 15 e 30%, sendo α e β as fases presentes. Após o aquecimento a 400°C observa-se formação de fase α no interior da β , após 500°C houve coalescimento desta fase e após o aquecimento a 600 °C não mais se verifica segunda fase no interior da fase β .

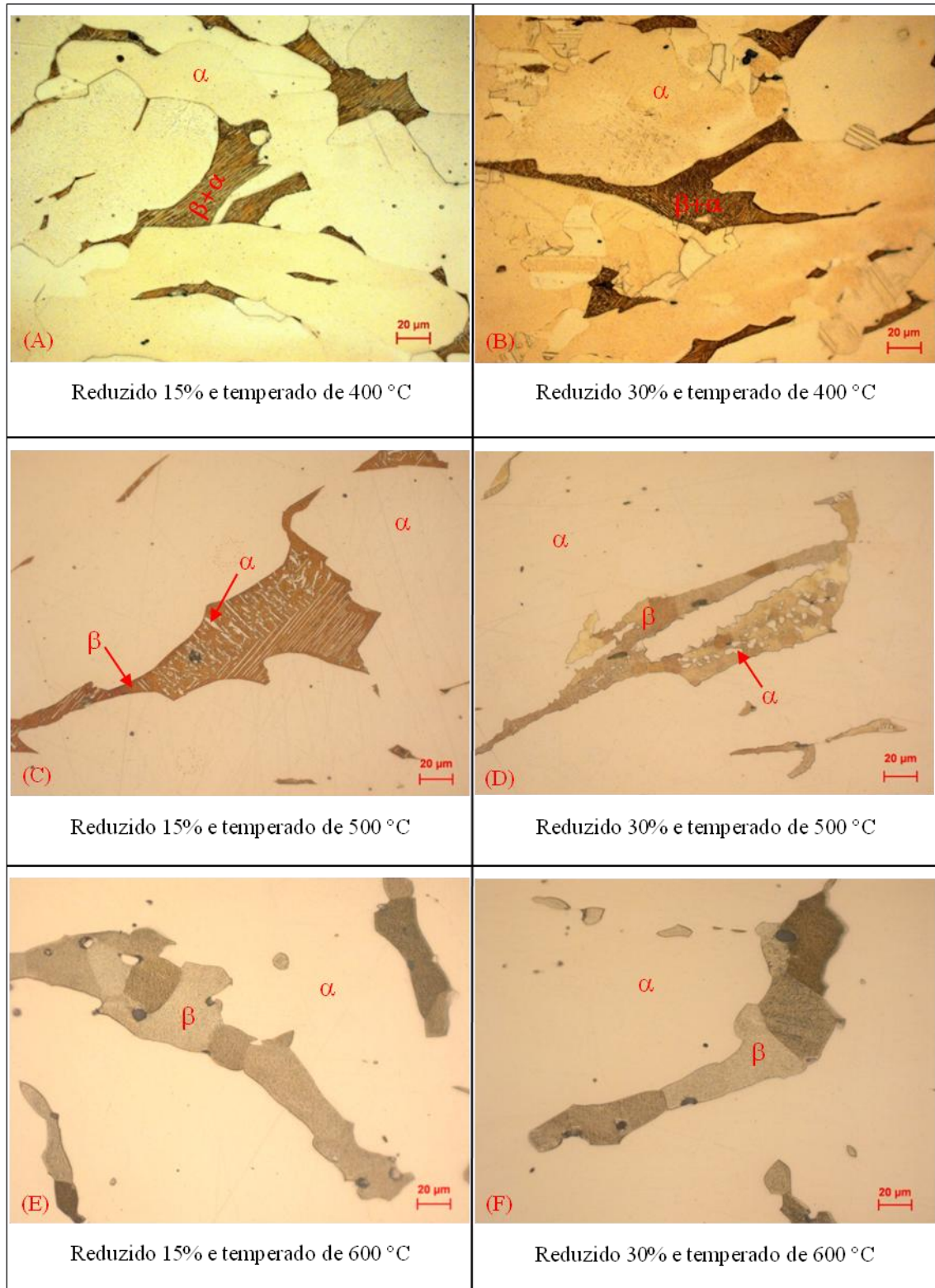


Figura 42 – Liga Cu-Zn-Al com 71,35%Cu; 25,5%Zn e 3,15%Al (porcentagem em massa). Fundida, homogeneizada, laminada a frio e aquecida durante 1 h. Fases α e β . Sentido de laminação anterior aos aquecimentos: da esquerda para a direita nas fotos. Microscópio óptico. Ataque: dicromato de potássio em (A), (B), (C), (E) e (F); percloroeto de Fe em (D).

A figura 43 apresenta detalhes da figura 42(A). Fase α precipitada nas bandas de deformação da fase β que formaram ângulos de 45° em relação à direção de laminação.

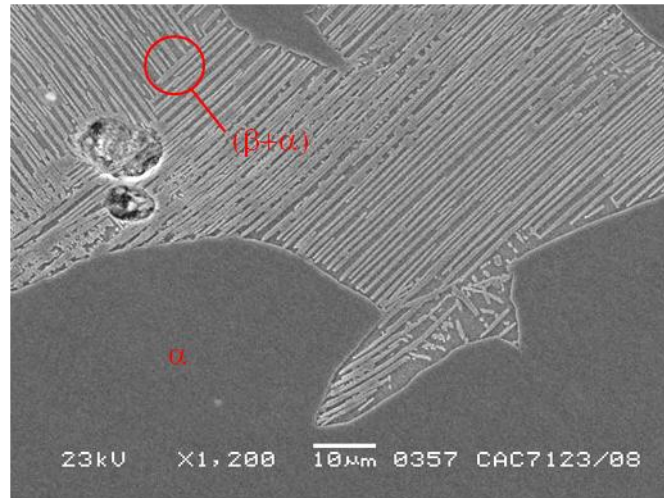


Figura 43 – Mesma amostra da figura 42(A) vista com maior aumento. Placas claras de fase α na região de $(\beta+\alpha)$. MEV.

A figura 44 mostra detalhes da figura 42(B). Fase α formada em bandas com leve curvatura devido à redução ter sido maior que a da amostra da figura anterior.

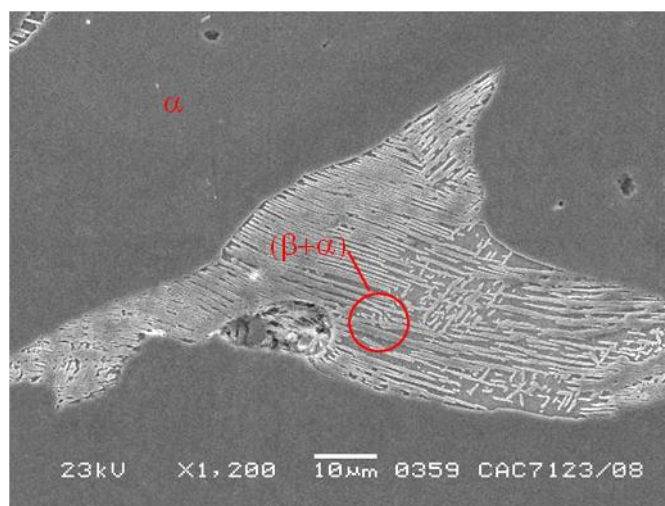


Figura 44 – Mesma amostra da figura 42(D) vista com maior aumento. Placas claras de fase α , com curvatura, na região de $(\beta+\alpha)$. MEV.

A figura 45 mostra as microestruturas, para reduções de 40 e 60%.

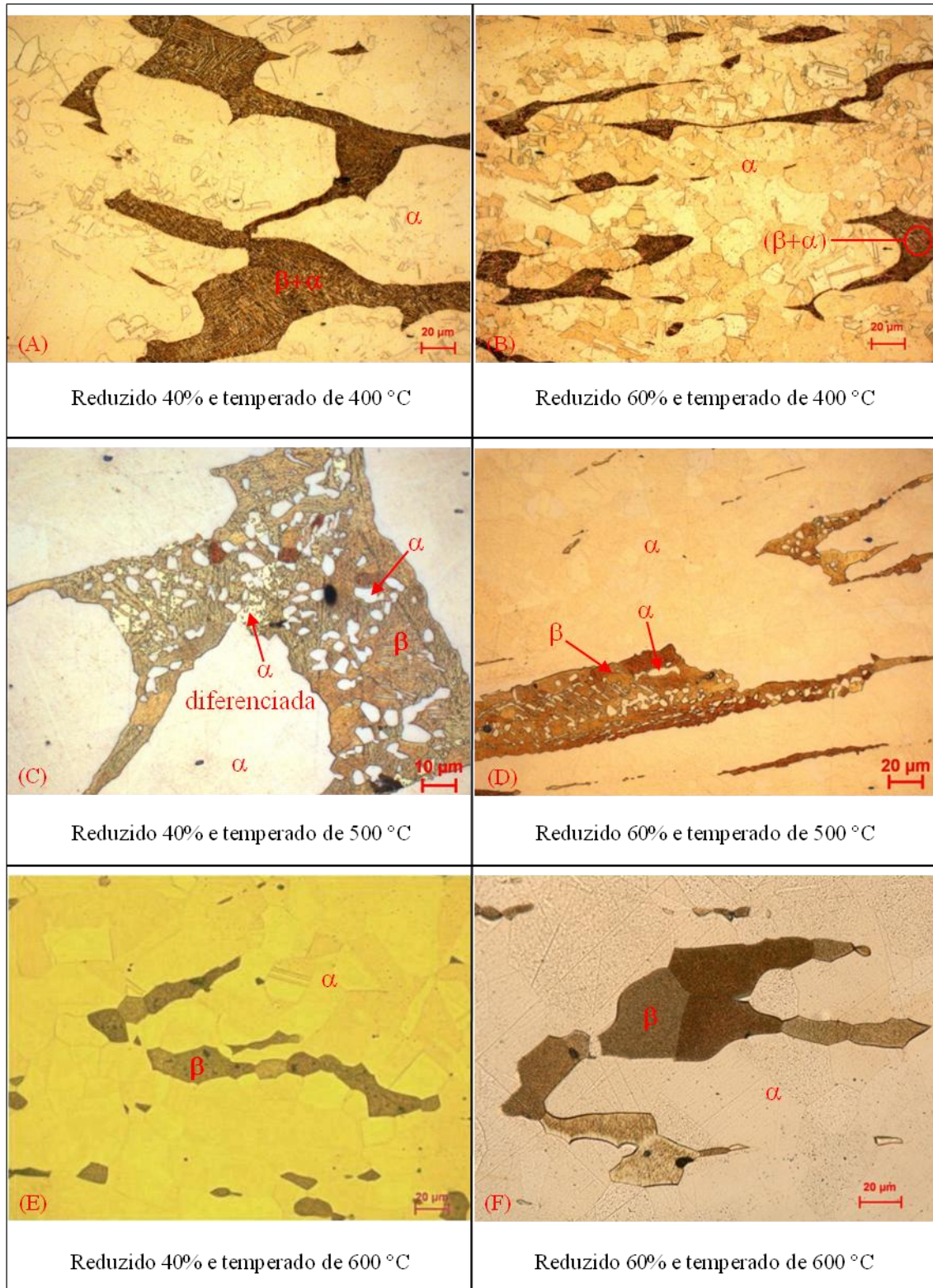


Figura 45 – Liga Cu-Zn-Al com 71,35%Cu; 25,5%Zn e 3,15%Al (porcentagem em massa). Fundida, homogeneizada, laminada a frio e aquecida durante 1 h. Fases α e β , sendo que em (C) observa-se além destas fases, a fase α com diferente coloração. Sentido de laminação anterior aos aquecimentos: da esquerda para a direita nas fotos. Microscópio óptico. Ataque: dicromato de potássio em (A), (B) e (E); perclorato de ferro em (C), (D) e (F).

Para o aquecimento de 400 °C houve formação de fase α nas bandas distorcidas de deformação da fase β encruada, com o aspecto geral apresentado nas figuras 45(A) e 45(B) e melhor mostrado com maior aumento nas figuras 46 (A) e 46(B) respectivamente.

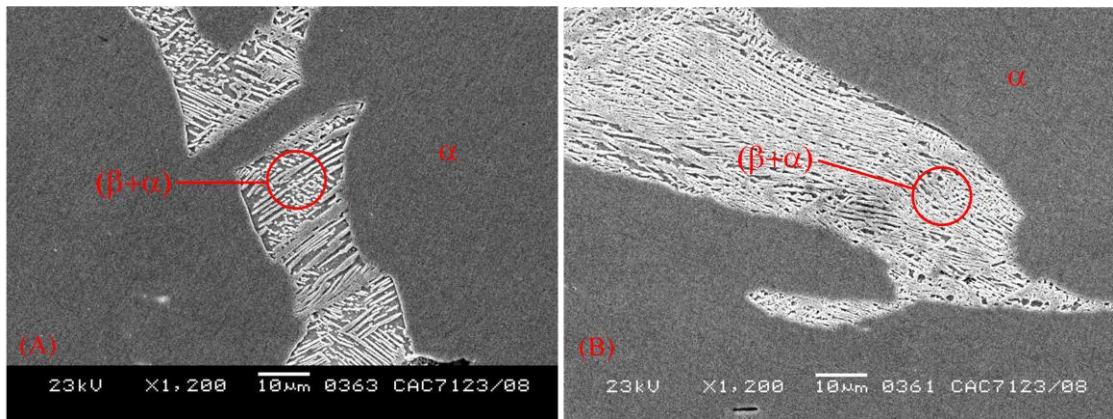


Figura 46 – (A) Mesma amostra da figura 45(A) vista com maior aumento. Placas mais claras de fase α na região de $(\beta+\alpha)$. (B) Mesma amostra da figura 45(B) vista com maior aumento. Placas mais claras de α menos espaçadas que em (A) devido a maior redução (60%).

Para o aquecimento de 500°C observam-se na figura 45(C) as fases α , β e traços de fase α de coloração diferenciada do restante da α , em decorrência do resfriamento em água a partir de 500 °C numa amostra com redução de 40%. A figura 47 mostra detalhes da figura 45(C) visto ao microscópio óptico no lado (A) e, ao MEV no lado (B).

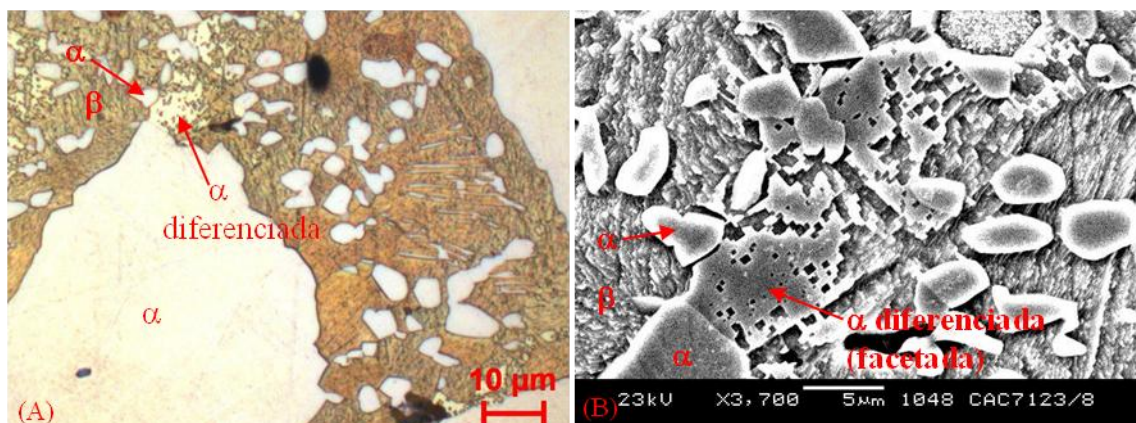


Figura 47 – Mesma amostra da figura 45(C). (A) Seta indicando a fase α de coloração amarelada ao microscópio óptico. (B) Mesma região do lado (A) desta figura vista com maior aumento. A fase α diferenciada apresenta contornos facetados ao MEV.

A tabela 5 mostra que a composição da fase α facetada apresenta-se semelhante a da fase β em análise química realizada por meio do EDS, portanto esta fase α aparentemente ocorre como se fosse uma precipitação massiva. A morfologia massiva da fase α possui a mesma composição da fase β .

Tabela 5 – Composição química da fase α facetada, da fase β e das α obtidas por EDS na região mostrada na figura 47(B).

Fase	Composição (porcentagem em massa)		
	Cu	Zn	Al
α facetada	68,15	27,20	4,65
β	68,68	26,60	4,72
α	72,75	24,47	2,78
α formada no interior da β	72,46	24,52	3,02

A tabela 6 mostra as condições das amostras quanto à recristalização em função do tratamento termomecânico. Observa-se por esta tabela que a temperatura de 400 °C não foi suficiente para iniciar a recristalização da amostra com redução de 15%. Nesta mesma temperatura houve recristalização total da fase α para redução de 60%, contudo não ocorreu a

Tabela 6 – Estado das fases α e β quanto à recristalização, vistas ao microscópio óptico após aquecimento das amostras encruadas, para diferentes combinações de temperatura e redução.

Temperatura de aquecimento (°C)	Fase	Estado das fases α e β quanto à recristalização			
		Redução de 15%	Redução de 30%	Redução de 40%	Redução de 60%
400	α	Não recristalizado	Parcialmente recristalizado	Parcialmente recristalizado	Recristalizado
	β	Não recristalizado	Não recristalizado	Não recristalizado	Não recristalizado
500	α	Recristalizado	Recristalizado	Recristalizado	Recristalizado
	β	Recristalizado	Recristalizado	Recristalizado	Recristalizado
600	α	Recristalizado	Recristalizado	Recristalizado	Recristalizado
	β	Recristalizado	Recristalizado	Recristalizado	Recristalizado

recristalização da fase β . A fase β recristalizou a temperatura de 500 °C, estando de acordo com Hornbogen e Köster (1970) que constataram numa liga binária 60%Cu-40%Zn, com duas fases α e β , que temperando de 600 °C antes do recozimento para conformação, a fase α inicia a recristalização 100 °C abaixo da temperatura de recristalização da fase β .

A recuperação ocorreu à temperatura de 400 °C na fase α , pois a microdureza desta fase medida em HV 0,025 (kg/mm²) que era de 130 HV após redução de 15%, diminuiu para 109 HV após aquecimento a 400 °C.

As tabelas 7, 8, 9 e 10 apresentam os valores de microdureza Vickers, utilizando carga de 0,025 kg, das fases α , ($\alpha+\beta$) e β para diferentes reduções a frio e temperaturas de aquecimento das amostras encruadas.

Tabela 7 – Microdureza Vickers das fases α e β para a liga Cu-Zn-Al com 71,35%Cu; 25,5%Zn e 3,15%Al (porcentagem em massa) nas amostras com 15% de redução a frio, aquecidas a temperaturas de 400 a 600 °C.

Temperatura de aquecimento (°C)	Fase	HV 0,025 (kg/cm ²) para redução de 15%		
		Valores medidos	Média	Desvio padrão
400	α	101; 105; 108; 122	109	9,13
	$\beta + \alpha$	129; 154; 155; 156	148,5	13,03
500	α	91; 105; 106; 118	105	11,04
	$\beta + \alpha$	121;147;150;158	144	16,02
600	α	82; 85; 93; 99	89,75	7,72
	β	174; 175; 179; 187	178,75	5,91

Tabela 8 – Microdureza Vickers das fases α e β para a liga Cu-Zn-Al com 71,35%Cu; 25,5%Zn e 3,15%Al (porcentagem em massa) nas amostras com 30% de redução a frio, aquecidas a temperaturas de 400 a 600 °C.

Temperatura de aquecimento (°C)	Fase	HV 0,025 (kg/cm ²) para redução de 30%		
		Valores medidos	Média	Desvio padrão
400	α	106; 117; 118; 119	115	6,05
	$\beta + \alpha$	170; 179; 181; 183	178,25	5,74
500	α	90; 93; 113; 119	103,75	14,41
	$\beta + \alpha$	136; 154; 164; 207	165,25	30,15
600	α	87; 97; 98; 99	95,25	5,56
	β	188; 193; 203; 208	198	9,13

Tabela 9 – Microdureza Vickers das fases α e β para a liga Cu-Zn-Al com 71,35%Cu; 25,5%Zn e 3,15%Al (porcentagem em massa) nas amostras com 40% de redução a frio, aquecidas a temperaturas de 400, 500 e 600°C.

Temperatura de aquecimento (°C)	Fase	HV 0,025 (kg/cm ²) para redução de 40%		
		Valores medidos	Média	Desvio padrão
400	α	98; 102; 102; 107	102,25	3,68
	$\beta + \alpha$	160; 174; 190; 195	179,75	15,92
500	α	84; 92; 107; 120	100,75	15,98
	$\beta + \alpha$	146; 151; 189; 192	169,5	24,36
600	α	91; 96; 96; 102	96,25	4,5
	β	177; 178; 186; 193	183,5	7,5

Tabela 10 – Microdureza Vickers das fases α e β para a liga Cu-Zn-Al com 71,35%Cu; 25,5%Zn e 3,15%Al (porcentagem em massa) nas amostras com 60% de redução a frio, aquecidas a temperaturas de 400, 500 e 600°C.

Temperatura de aquecimento (°C)	Fase	HV 0,025 (kg/cm ²) para redução de 60%		
		Valores medidos	Média	Desvio padrão
400	α	92; 103; 108; 120	105,75	11,61
	$\beta + \alpha$	187; 188; 198; 207	195	9,41
500	α	91; 93; 116; 118	104,5	14,48
	$\beta + \alpha$	162; 172; 189; 220	185,75	25,41
600	α	85; 88; 107; 117	99,25	15,33
	β	164; 177; 200; 203	186	9,19

Nos aquecimentos na faixa de 400 a 600 °C a microdureza da fase α diminuiu menos nas amostras com redução de 15 e 30%, em comparação com as de 40 e 60%, este fato é melhor mostrado na figura 48 que apresenta os dados de microdureza das tabelas 7 a 10 para a fase α na forma de gráfico. No intervalo citado de temperaturas observa-se, no microscópio óptico, que os grãos da fase α cresceram mais nas amostras com menor redução, devido ao menor número de núcleos formados no início da recristalização em comparação com as amostras que tiveram reduções maiores.

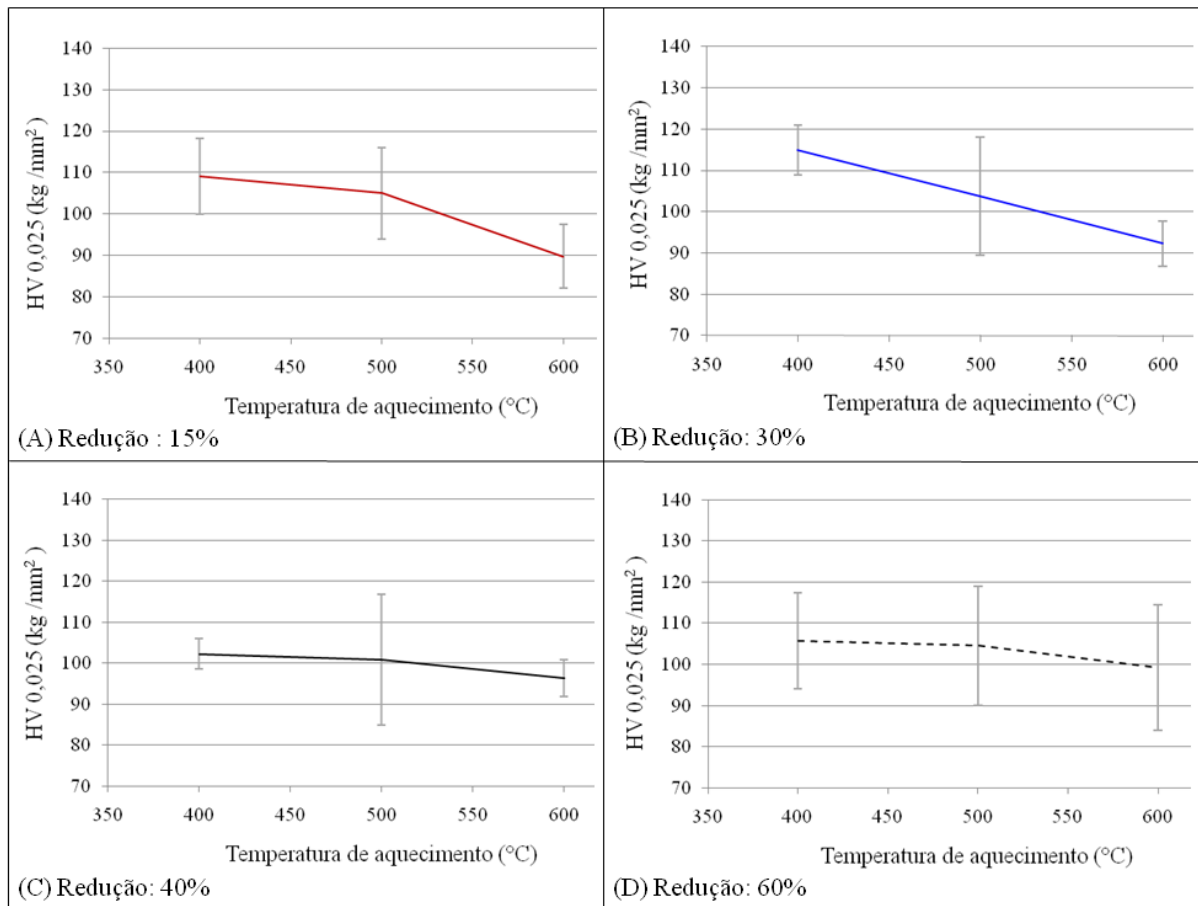


Figura 48 – Liga Cu-Zn-Al com 71,35%Cu; 25,5%Zn e 3,15%Al (porcentagem em massa). Fundido, homogeneizado a 600 °C por 8 h e resfriado em água. Microdureza Vickers da fase α , utilizando carga de 0,025kg, em função da temperatura de aquecimento para reduções de 15% em (A), 30% em (B), 40% em (C) e 60% em (D).

Para diferentes reduções a mesma temperatura de recozimento, a dureza da fase α não varia de maneira significativa, em relação à da amostra homogeneizada, apesar da diminuição do tamanho de grão recristalizado desta fase com o aumento da redução na laminação.

A dureza do conjunto de fases $\beta + \alpha$, nas microrregiões que eram de fase β encruada aumenta com a redução a temperatura de 400 °C, devido a precipitados mais finos de fase α nas bandas de deformação de β para maiores reduções. A 500 °C os precipitados de fase α no interior da fase β estão coalescidos com tamanho, forma e distribuição não uniformes nas microrregiões que eram de fase β encruada, portanto a variação de dureza com a redução não segue um padrão embora tenha uma tendência de maiores durezas após maiores reduções.

Para temperatura de 600 °C não há precipitação da fase α no interior da β , contudo ocorre a diminuição do tamanho de grão de β com o aumento da redução, portanto aumentando a dureza com o aumento da redução.

Para diferentes temperaturas de recozimento com a mesma redução, o tamanho de grão recristalizado aumenta com a temperatura, assim a dureza diminui com a temperatura de recozimento. Este comportamento foi observado na fase α , conforme esperado, não sendo comprovado na fase β devido à precipitação de fase α no interior de β a menores temperaturas de recozimento dificultando a medição de microdureza nesta fase.

Para o conjunto de fases α e β a microdureza foi medida com precipitação de fase α em finas placas na amostra aquecida a 400 °C, e com precipitados maiores a 500 °C diminuindo a dureza do conjunto de fases. Para aquecimento a 600 °C mediu-se a dureza da fase β propriamente dita, por não haver precipitados de fase α como mostrado nas figuras 42(E), 42(F), 45(E) e 45(F), obtendo-se os maiores valores médios de dureza das tabelas 7 a 10.

A figura 49 mostra a fase γ , com formato de roseta, precipitada no interior da fase β durante o aquecimento da liga deste trabalho a 370 °C, partindo do material fundido e homogeneizado.

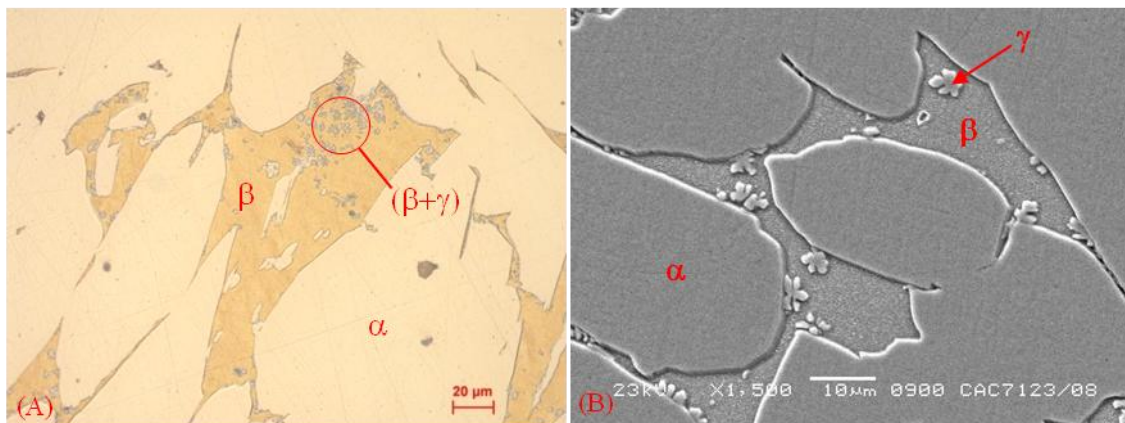


Figura 49 – Liga Cu-Zn-Al com 71,35%Cu; 25,5%Zn e 3,15%Al (porcentagem em massa). Fundido, homogeneizado e aquecido a 370 °C durante 4 horas e resfriado em água. (A) Fases α , β e γ na forma de pontos escuros dentro da fase β . Microscópio ótico. (B) Mesma amostra do lado (A) desta figura vista com maior aumento. Seta indicando uma fase γ com forma de uma roseta. MEV. Ataque: perclorato de ferro.

A formação da fase γ a temperaturas de 370 a 400 °C está prevista no diagrama de fases conforme mostrado na figura 35 deste estudo.

A fase γ por conter alto teor de Al se forma no interior da fase β . Numa amostra encruada e aquecida a 400 °C, a fase β se dispõe em faixas estreitas como mostradas na figura 43, assim a fase γ se forma em tamanhos bem menores dentro das faixas de fase β .

4.4.3 Fração volumétrica das fases até a temperatura de 600 °C

A fração volumétrica das fases foi obtida por microscopia óptica com analisador de imagens e por Thermo- Calc[®]. A figura 50 mostra o gráfico calculado da fração volumétrica em função da temperatura para a liga deste trabalho.

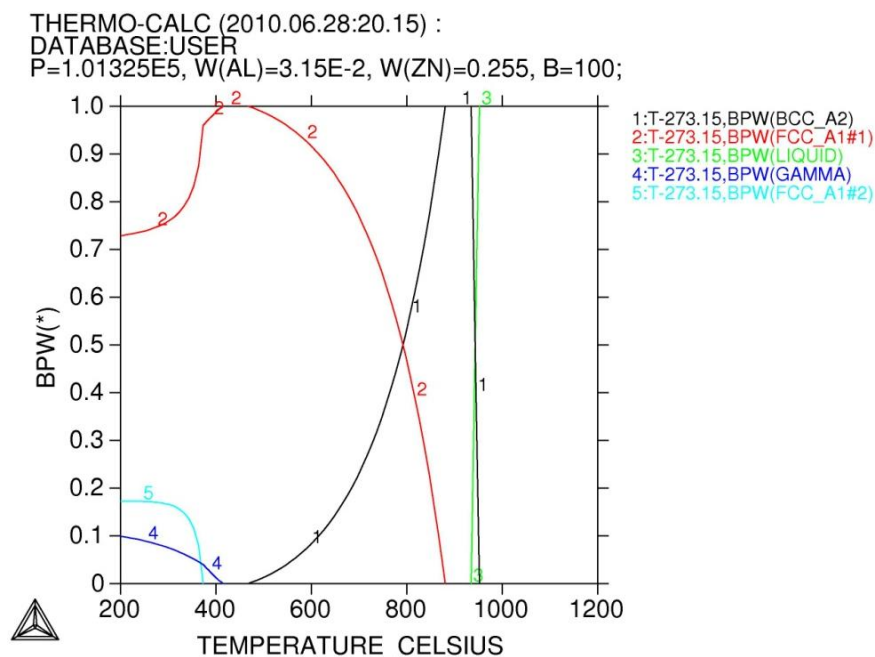


Figura 50 – Cálculo da fração volumétrica das fases para a liga Cu-Zn-Al com 71,35%Cu; 25,5%Zn e 3,15%Al (massa percentual) por meio do programa Thermo-Calc[®].

A tabela 11 apresenta a comparação entre os dados calculados e os encontrados por microscópio óptico com analisador de imagens, até a temperatura de 600 °C.

Tabela 11 – Fração volumétrica das fases avaliadas por microscópio óptico com analisador de imagens, para amostras aquecidas a temperaturas de até 600 °C e resfriadas em água, e das mesmas fases calculadas pelo programa Thermo-Calc[®].

Fases	Método	Temperatura (°C)			
		370	400	500	600
α (%)	Microscopia óptica	86,40	93,62	94,76	90,65
	Thermo- Calc	95,5	98	98	91,5
β (%)	Microscopia óptica	12,56	4,74	5,24	9,35
	Thermo- Calc	0	0	2	8,5
γ (%)	Microscopia óptica	1,04	1,64	-	-
	Thermo- Calc	4,5	2	-	-

Na tabela 11 a fração volumétrica da fase α foi calculada por diferença; a tabela 12 indica o desvio padrão dos dados da tabela anterior.

Tabela 12 – Valores de desvio padrão referentes à tabela 11.

Temperatura (°C)	Desvio padrão	
	Fase γ	Fase β
370	0,37	-
400	0,61	1,27
500	-	0,96
600	-	1,11

A tabela 11 mostra que os resultados experimentais de fração volumétrica das fases são diferentes dos calculados pelo programa Thermo-Calc[®] nas temperaturas mais baixas de tratamento térmico, contudo são próximos após aquecimento a temperaturas maiores.

4.4.4 Composição das fases até a temperatura de 600 °C

A composição química das fases foi obtida por EDS e por Thermo-Calc[®]. Os resultados de análise química das fases α , β e γ obtidos por EDS estão apresentados no apêndice B. O apêndice C apresenta os gráficos calculados dos teores de Al, Zn e Cu das fases em função da temperatura para a liga em estudo. A tabela 13 apresenta a comparação entre os dados fornecidos pelos dois métodos até a temperatura de 600 °C.

Tabela 13 – Teores de Al, Zn e Cu nas fases, obtidos por EDS com 23 kV no MEV, e os calculados pelo programa Thermo-Calc[®], para amostras aquecidas a temperaturas de até 600 °C e resfriadas em água.

Temperatura (°C)	Método	Composição (% em massa)								
		Fase β			Fase α			Fase γ		
		Al	Zn	Cu	Al	Zn	Cu	Al	Zn	Cu
370	EDS	4,87	28,34	66,79	2,78	24,22	73,00	10,41	20,35	69,23
	Thermo- Calc	2,9	34,6	62,50	2,48	26,50	71,00	14,30	5,70	80,00
400	EDS	4,78	26,34	68,88	3,21	24,86	71,93	11,64	19,18	69,17
	Thermo- Calc	3,20	33,90	62,90	3,08	25,60	71,30	12,90	10,20	76,90
500	EDS	4,63	26,28	69,09	2,85	24,86	72,29	-	-	-
	Thermo- Calc	3,51	32,30	64,20	3,15	25,40	71,40	-	-	-
600	EDS	4,61	25,93	69,46	3,03	24,42	72,54	-	-	-
	Thermo- Calc	3,50	30,80	65,80	3,10	25,00	71,90	-	-	-

A tabela 13 mostra que as concentrações das fases β e γ determinadas por EDS são diferentes das calculadas por Thermo-Calc[®] nas temperaturas de 370 a 600 °C, havendo uma aproximação entre resultados para a fase α . Além deste fato a determinação por EDS de pequenas quantidades pode trazer erros.

4.4.5 Tamanho de grão das fases α e β a temperaturas de aquecimento de até 600 °C

Na tabela 14 estão apresentados os diâmetros médios de grão das fases α e β , em faixas de valores, para amostras aquecidas até a temperatura de 600 °C após redução de 60% na laminação.

Tabela 14 – Diâmetro médio do grão das fases α e β nas amostras com 60% de redução, aquecidas a temperaturas de até 600 °C.

Temperatura de aquecimento (°C)	Fase α			Fase β		
	Faixa encontrada	Média	Desvio padrão	Faixa encontrada	Média	Desvio padrão
400	9,82 – 11,47	10,83	0,78	-	-	-
500	13,36 – 18,56	15,73	2,16	10,18 – 18,79	12,69	4,09
600	24,93 – 28,98	26,54	1,95	17,85 – 36,77	27,72	7,45

Não houve recristalização da fase β durante o aquecimento da amostra encruada a 400 °C. Observa-se a tendência de maior crescimento do grão da fase β em relação ao da fase α com o aumento da temperatura de aquecimento.

4.5 Tratamentos térmicos de betatização e têmpera

A liga fundida e homogeneizada foi betatizada a temperaturas de 700, 750, 800, 850, 900 e 950 °C e resfriada em água, com o intuito de verificar as fases que se formam. A figura 51 ilustra as microestruturas resultantes destes tratamentos térmicos.

4.5.1 Betatização a 700 °C seguida de têmpera

Aquecendo-se a liga em estudo a 700 °C por 30 min. e temperando em água observam-se as fases α e β . Não houve transformação da fase β para martensita, como mostrado na figura 51(A), devido a temperatura M_s ser inferior a temperatura ambiente para a composição desta fase β a 700 °C.

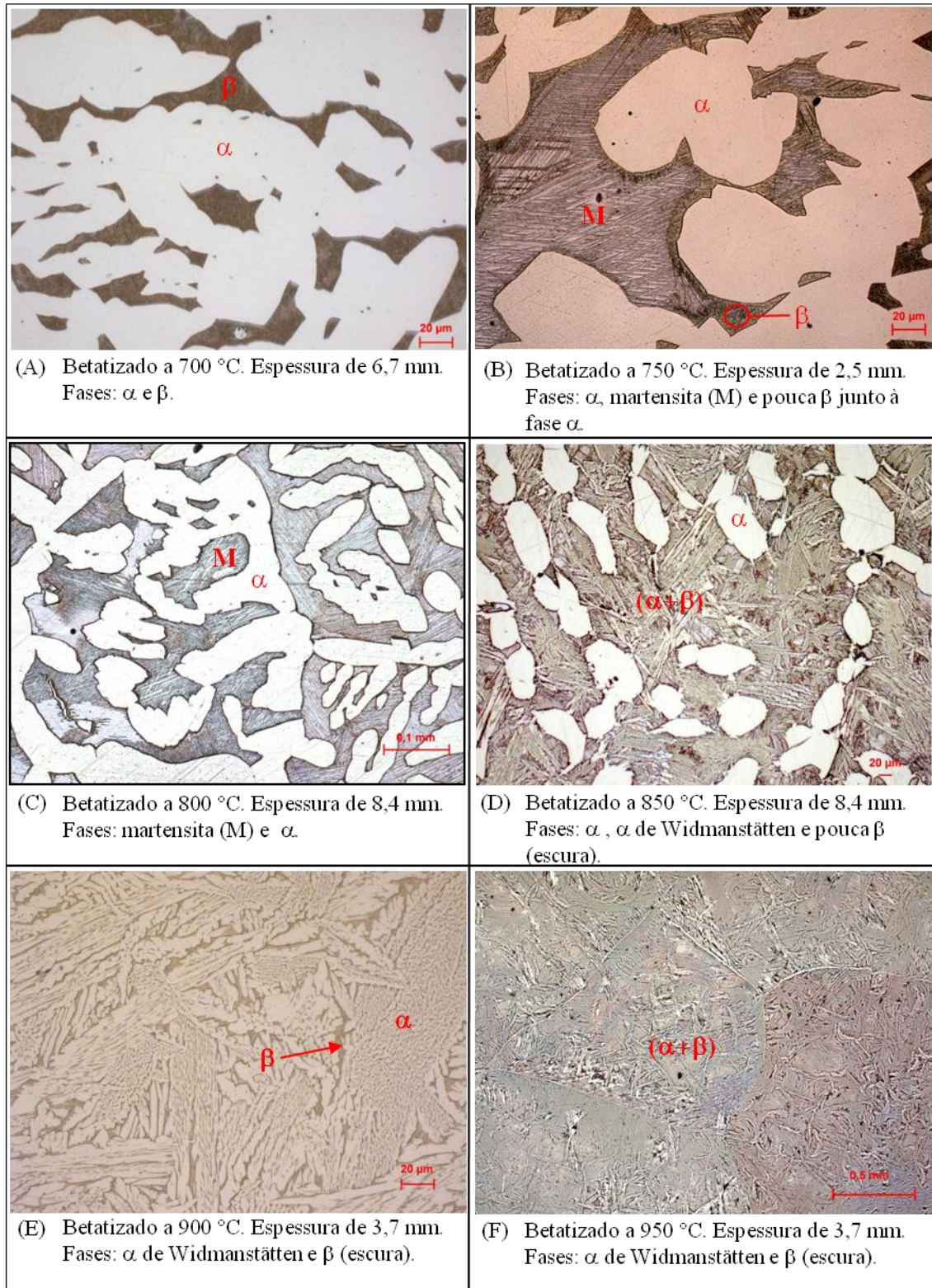


Figura 51 – Liga Cu-Zn-Al com 71,35%Cu; 25,5%Zn e 3,15%Al (massa percentual). Fundida, homogeneizada, betatizada nas temperaturas indicadas e temperada em água. Microscópio óptico. Ataque: percloreto de ferro.

Utilizando-se os teores de Al e Zn da fase β , fase prévia da martensita, encontrados por EDS e indicados na tabela 17 para a temperatura de 700 °C, no cálculo da equação 6 (item 2.3.9) obtém-se $M_s = -43$ °C.

4.5.2 Betatização a 750 °C seguida de têmpera

Aquecendo-se a liga deste trabalho a 750 °C por 30 min. e temperando em água observam-se fase α e martensita. A figura 51(B) mostra martensita formada na β prévia exceto junto à fase α onde restou β . Utilizando-se os teores de Al e Zn da fase β encontrados por EDS e indicados na tabela 17 para a temperatura de 750 °C, no cálculo da equação 6 (item 2.3.9) obtém-se $M_s = 72$ °C.

4.5.3 Betatização a 800 °C seguida de têmpera

Aquecendo-se a liga em estudo a 800 °C por 30 min. e temperando em água verifica-se que a fase β foi totalmente transformada em martensita. A figura 51(C) ilustra esta microestrutura vista ao microscópio óptico e a figura 52, ao MEV com maior aumento.

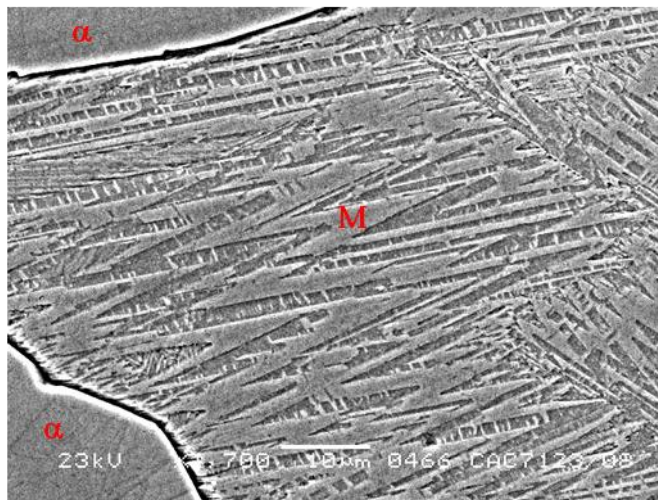


Figura 52 – Mesma amostra da figura 51(C) vista com maior aumento. Fases: martensita (M) e α . MEV. Ataque: percloreto de ferro.

Na figura 52 o ângulo formado entre as variantes indica que a martensita é termoelástica (morfologia semelhante a da figura 9).

Utilizando-se os teores de Al e Zn da fase β encontrados por EDS e indicados na tabela 17 para a temperatura de 800 °C, no cálculo da equação 6 (item 2.3.9) obtém-se $M_s = 127$ °C.

4.5.4 Betatização a 850 °C seguida de têmpera

Após aquecimento da liga a 850 °C por 30 min. e têmpera em água observam-se a fase α de Widmanstätten e pouca β como mostrado na figura 51(D).

4.5.5 Betatização a 900 °C seguida de têmpera

Para corpo de prova de 3,7 mm de espessura, aquecendo-se a liga em estudo a 900 °C por 15 min. e temperando em água verifica-se que a fase β transformou-se em α de Widmanstätten, conforme mostrado na figura 51 (E), mais fina que na figura 51(D) devido menor espessura de parede, isto é, maior velocidade de resfriamento. A figura 53 apresenta esta mesma amostra com maior aumento, mostrando detalhes da morfologia da fase α de Widmanstätten, a fase β residual e a fase α preexistente.

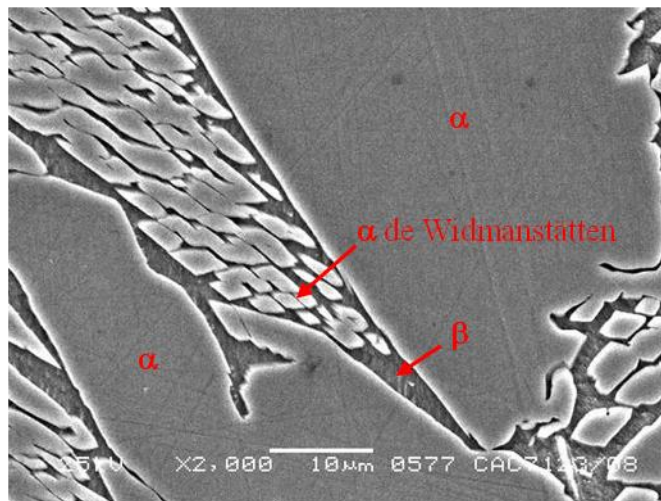


Figura 53 – Mesma amostra da figura 51(E) vista com maior aumento. Fase α de morfologia de Widmanstätten (seta) na forma de paralelogramos com disposição em planos cristalográficos paralelos da fase β original, fase β (seta) e fase α preexistente. MEV. Ataque: percloroeto de ferro.

Foi realizado um tratamento térmico com a mesma temperatura de aquecimento de 900 °C e têmpera em água, para uma amostra com espessura de 2,2 mm na forma de cunha, de modo que uma das bordas da amostra possui um gume fino. A figura 54 mostra uma região desta amostra na qual a espessura é de aproximadamente 0,1 mm. Observa-se que houve formação de martensita.



Figura 54 – Homogeneizado, aquecido a 900 °C por 15 min. e temperado em água. Região da borda de corpo de prova na forma de fino gume. Martensita e fase α . MO. Ataque: percloroeto de ferro e dicromato de potássio.

Este resultado está coerente com a curva TTT apresentada na figura 25, na qual o nariz da curva ocorre à temperatura de 520 °C e tempo de 2 segundos. Fora das regiões mais finas ocorreu a fase α de Widmanstätten como a da figura 51(E).

4.5.6 Betatização a 950 °C seguida de têmpera

Aquecendo-se a liga em estudo a 950 °C por 15 min. e temperando em água verifica-se que houve betatização total. Na têmpera formou-se fase α de Widmanstätten como mostrado na figura 51(F). A figura 55 apresenta detalhes da figura 51(F) mostrando traços de martensita.

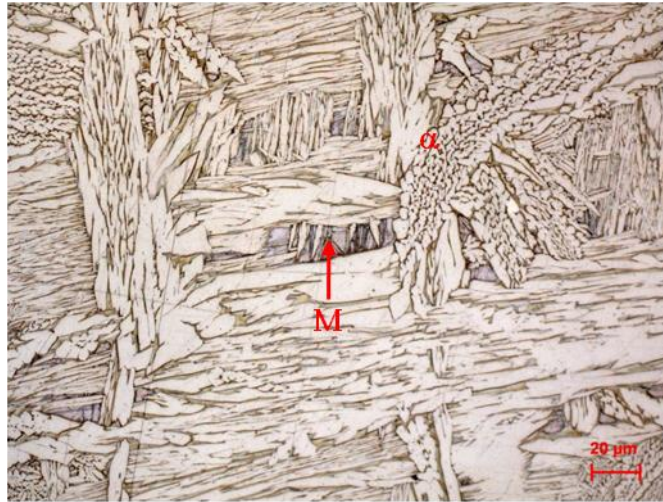


Figura 55 – Mesma região da figura 51(F) vista com maior aumento. Fase α de Widmanstätten e martensita (M) no centro da foto (seta). MO. Ataque: percloreto de ferro.

4.5.7 Fração volumétrica das fases a temperaturas de 700 a 950 °C

A fração volumétrica da fase β foi obtida por analisador de imagens e a da fase α por diferença já que acima de 400 °C a soma das percentagens das fases α e β é 100%. A figura 50 mostra o gráfico da fração volumétrica das fases α e β , em função da temperatura, calculado pelo Thermo-Calc[®] para a liga deste trabalho. A tabela 15 apresenta uma comparação entre os dados obtidos pelos métodos citados a temperaturas de 700 a 950 °C.

Tabela 15 – Fração volumétrica das fases avaliadas por MO, com analisador de imagens, para amostras aquecidas a temperaturas de 700 a 950 °C e resfriadas em água, e a calculada pelo programa Thermo-Calc[®].

Fases (%)	Método	Temperatura (°C)					
		700	750	800	850	900	950
α	Microscopia óptica	80,29	53,04	44,65	33,38	0	0
	Thermo-Calc	77	64,5	47	20	0	0
β	Microscopia óptica	19,71	46,96	55,35	66,62	100	100
	Thermo-Calc	23	35,5	53	80	100	0

Tabela 16 – Valores de desvio padrão referentes à tabela 15

Temperatura (°C)	Desvio padrão Fase β
700	2,31
750	4,76
800	5,50
850	6,76
900	5,87
950	0,41

Por Thermo-Calc[®] a 950 °C tem-se somente fase líquida (figura 50). Os resultados experimentais de fração volumétrica das fases α e β , na tabela 15 são diferentes dos calculados por Thermo-Calc[®] nas temperaturas de 700 a 950 °C.

A figura 56 mostra na forma de gráfico a mesma fração volumétrica das fases α e β da tabela 15, com o desvio padrão da tabela 16, em função da temperatura de aquecimento.

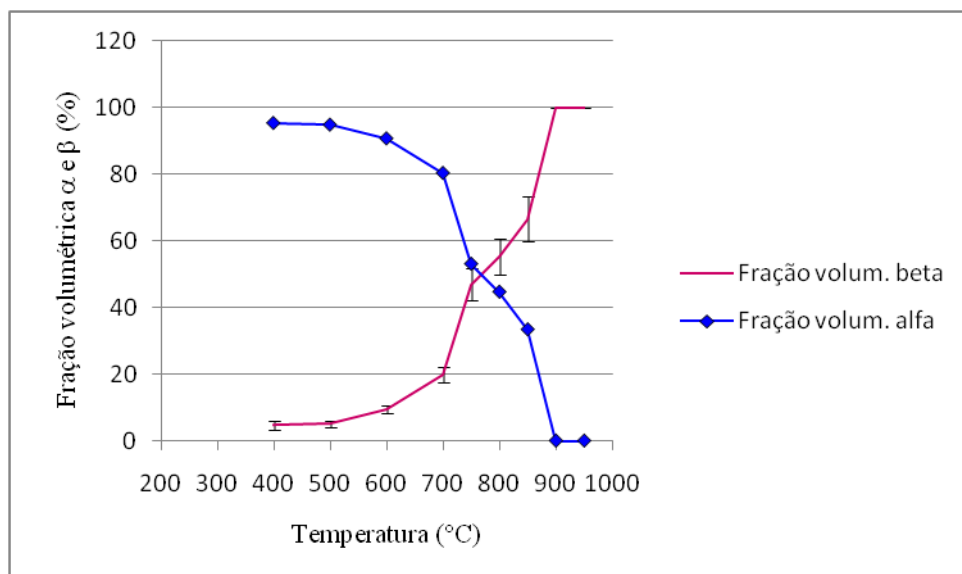


Figura 56 – Fração volumétrica das fases α e β em função da temperatura de Aquecimento, na faixa de 400 a 950°C.

4.5.8 Composição das fases a temperatura de 700 a 900 °C

A composição química das fases foi obtida por EDS e por Thermo-Calc[®]. Os resultados de análise química das fases α e β por EDS estão apresentados no apêndice B. O apêndice C apresenta gráficos calculados dos teores de Al, Zn e Cu das fases em função da temperatura para a liga em estudo. A tabela 17 apresenta a comparação entre os dados fornecidos pelos dois métodos, EDS e Thermo-Calc[®], a temperaturas de 700 a 900°C, esta tabela mostra ainda as temperaturas M_s calculadas pela equação 6 em função dos teores de Zn e de Al na fase β determinados por EDS.

Tabela 17 – Teores de Al, Zn e Cu nas fases, obtidos por EDS com 23kV no MEV, e os calculados pelo programa Thermo-Calc[®], e temperatura M_s calculada pela equação 6 para amostras aquecidas de 700 a 900 °C e resfriadas em água.

Temperatura (°C)	Método	Composição (% em masa)						M_s (°C)
		Fase β			Fase α			
		Al	Zn	Cu	Al	Zn	Cu	
700	EDS	4,40	26,30	69,30	3,00	24,15	72,85	-43
	Thermo- Calc	3,40	29,10	67,50	3,07	24,40	72,60	-51
750	EDS	3,56	26,26	70,18	2,81	24,19	73,00	72
	Thermo- Calc	3,38	28,20	68,40	3,00	24,00	73,00	-3
800	EDS	3,44	25,50	71,10	2,45	23,80	73,80	127
	Thermo- Calc	3,30	27,20	69,50	2,95	23,50	73,60	59
850	EDS	3,24	25,40	71,40	2,54	23,00	74,50	159
	Thermo- Calc	3,20	26,20	70,60	2,90	22,80	74,30	123
900	EDS	3,10	25,14	71,76	2,41	22,79	74,81	191
	Thermo- Calc	3,15	25,50	71,40	2,87	22,40	74,70	166

A tabela 17 mostra uma boa concordância entre os resultados experimentais e os calculados para maiores temperatura de tratamento térmico (850 e 900 °C).

4.5.9 Tamanho de grão das fases α e β a temperaturas de aquecimento de 700 a 850 °C

Na tabela 18 estão apresentados os diâmetros médios de grão das fases α e β , em faixas de valores, para amostras aquecidas a temperaturas de 700 a 850 °C após redução de 60% na laminação. As microestruturas observadas nestas amostras à temperatura ambiente são semelhantes às mostradas na figura 51, de (A) até (D), quanto às fases presentes e às suas frações volumétricas.

Tabela 18 – Diâmetro médio do grão das fases α e β nas amostras com 60% de redução, aquecidas a temperaturas de 700 a 850 °C.

Temperatura de aquecimento (°C)	Fase α			Fase β		
	Faixa encontrada (μm)	Média (μm)	Desvio Padrão (μm)	Faixa encontrada (μm)	Média (μm)	Desvio padrão (μm)
700	19,39 – 32,39	28,94	6,37	33,64 – 50,69	41,66	8,06
750	33,33 – 36,73	35,12	1,66	42 – 55,71	47,09	5,97
800	35 – 41,75	38,65	2,91	47,4 – 49,76	49,04	1,10
850	41,01 – 51,01	46,56	6,21	62,57 – 70,51	67,88	3,67

Como geralmente mencionado em literatura, o crescimento do grão da fase β ocorre com facilidade com o aumento da temperatura de aquecimento.

Com o intuito de verificar o crescimento dos grãos das fases α e β em uma faixa maior de temperaturas de aquecimento foi traçado o gráfico da figura 57, mostrando a variação do tamanho de grão da fase α na faixa de temperaturas de 400 a 850° C e da fase β , na de 500 a 850 °C. As amostras de partida foram as laminadas com redução de 60% para todas as temperaturas de aquecimento.

Adicionando-se linhas de tendência no gráfico, que são retas, observa-se melhor a diferença no comportamento do crescimento dos grãos da fase β , comparado com o da fase α . A reta correspondente ao crescimento dos grãos da fase β mostra uma inclinação maior em relação ao eixo horizontal, em comparação com a reta correspondente ao crescimento da fase

α . O coeficiente angular, da linha de tendência para as curvas de crescimento de grãos, indica uma taxa de crescimento de grão de $0,143 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ para a fase β e de $0,075 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ para a fase α .

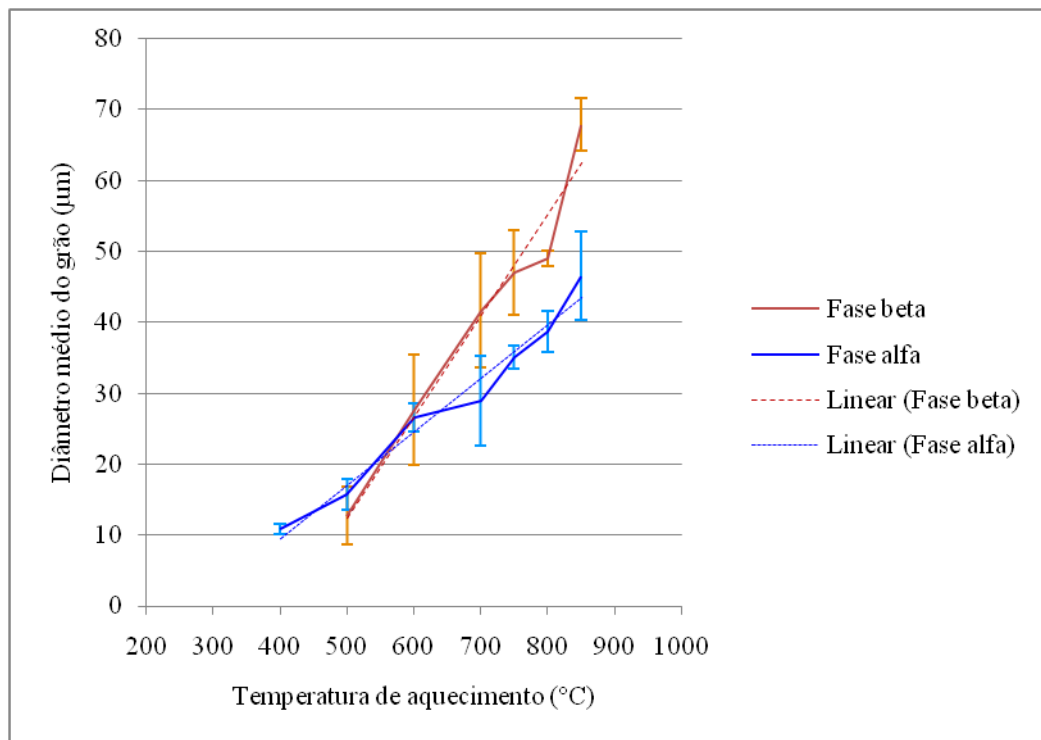


Figura 57 – Liga Cu-Zn-Al com 71,35%Cu; 25,5%Zn e 3,15%Al (porcentagem em massa). Amostras do material fundido, homogeneizado, laminado a frio com 60% de redução e aquecidas durante 1h à temperaturas de 400 a 850 °C. Linhas sólidas: diâmetro médio dos grãos das fases α e β em função da temperatura. Linha tracejada: linha de tendência para fase β . Linha pontilhada: linha de tendência para fase α .

4.6 Determinação da temperatura M_s

Com a finalidade de se conhecer as temperaturas M_s das amostras betatizadas a 750 e 800 °C que resultaram em martensita a temperatura ambiente, foram realizados ensaios por DSC para a determinação destas temperaturas M_s , e os valores assim determinados foram comparados com os calculados pela equação 6 (item 2.3.9).

4.6.1 Temperatura M_s após betatização a 750 °C

A figura 58 apresenta as curvas calorimétricas de resfriamento, ensaiando-se o material a partir do estado temperado de 750 °C, cuja microestrutura está mostrada na figura 51(B). Foi adotado o critério de intersecção de tangentes a curva ascendente para a interpretação da mesma. Valor de M_s encontrado: 67 °C.

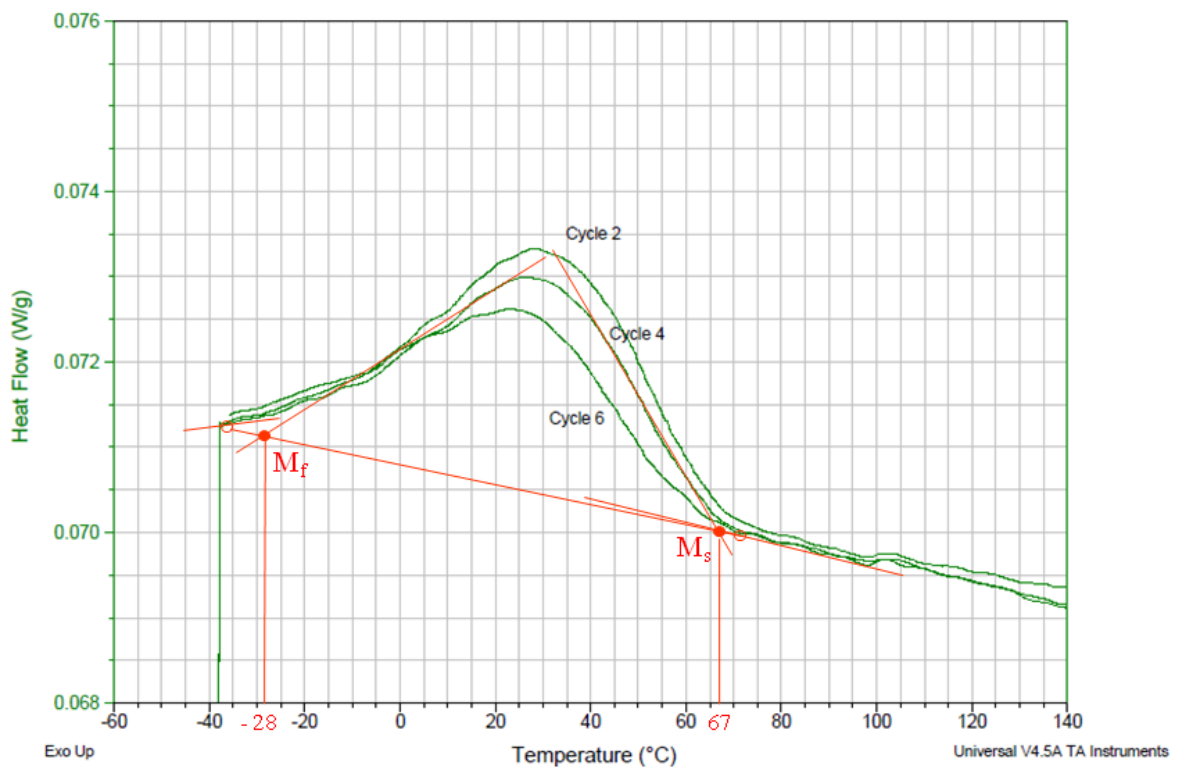


Figura 58 – Liga Cu-Zn-Al com 71,35%Cu; 25,5%Zn e 3,15%Al (porcentagem em massa).
Curvas calorimétricas de resfriamento, da amostra fundida, homogeneizada a 600 °C por 8 h,
laminada a frio com redução de 60%, aquecida a 750 °C por 30 min. e temperada em água.
Determinação da temperatura M_s .

Substituindo-se os valores dos teores de Zn e de Al encontrados por EDS (tabela 17) na martensita, fase β a 750 °C, na equação 6 (item 2.3.9) obtém-se a temperatura $M_s = 72$ °C. Para a temperatura de betatização de 750 °C houve uma boa concordância entre os valores de M_s obtidos por cálculo e por DSC, considerando que a equação 6 prevê a temperatura M_s com diferenças de 5 °C para mais ou para menos (LEE; WAYMAN, 1986).

4.6.2 Temperatura M_s após betatização a 800 °C

A figura 59 apresenta as curvas calorimétricas de resfriamento, ensaiando-se o material a partir do estado temperado de 800 °C, cuja microestrutura está mostrada na figura 51(C). Utilizando-se o critério da intersecção de tangentes a curva ascendente, para a interpretação dos resultados, encontra-se M_s com valor de 115 °C.

Substituindo-se os valores dos teores de Zn e Al encontrados por EDS (tabela 17) na martensita, fase β a 800 °C, na equação 6 (item 2.3.9) obtém-se a temperatura $M_s = 127$ °C.

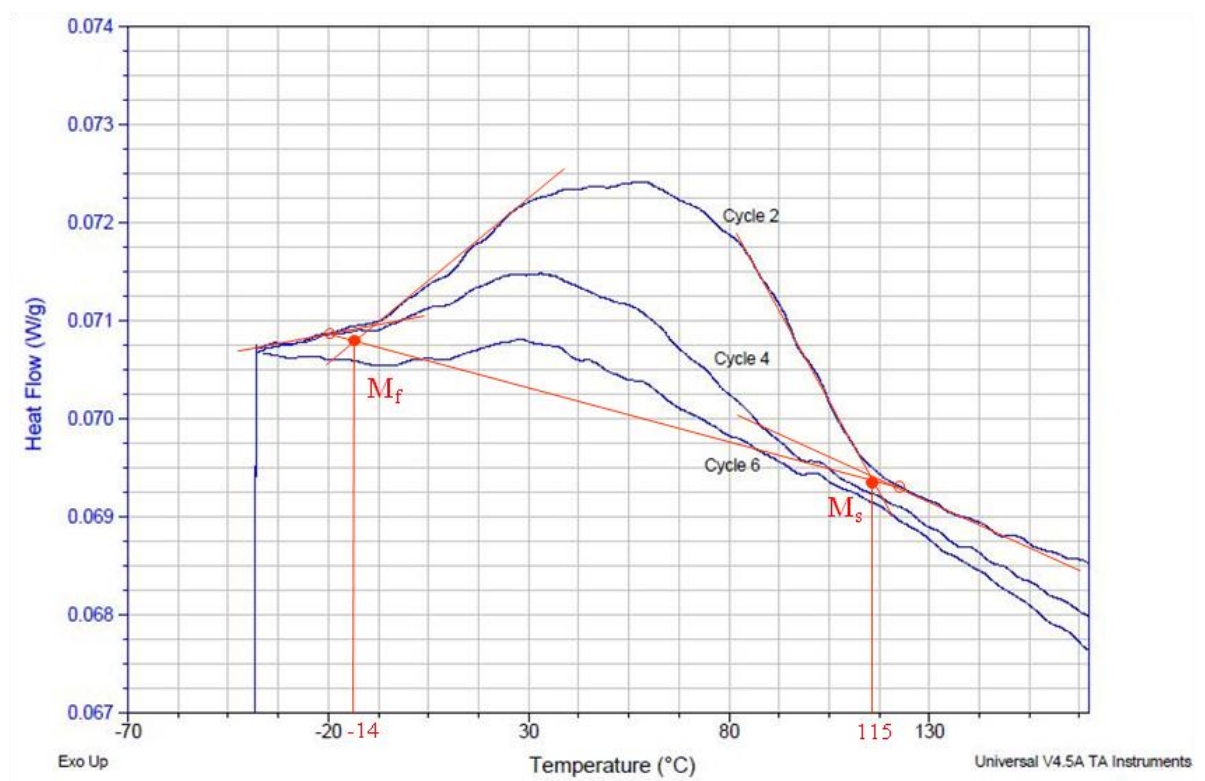


Figura 59 – Liga Cu-Zn-Al com 71,35%Cu; 25,5%Zn e 3,15%Al (porcentagem em massa).
Curvas calorimétricas de resfriamento, da amostra fundida, homogeneizada a 600 °C por 8 h,
aquecida a 800 °C por 30 min. e temperada em água. Determinação da temperatura M_s .

A tabela 19 relaciona as composições da fase β , determinadas por EDS, com as temperaturas M_s calculadas e obtidas por DSC, para as temperaturas de betatização de 750 e 800 °C.

Tabela 19 – Temperaturas M_s da fase β , na liga 71,35%Cu- 25,5%Zn-3,15%Al (porcentagem em massa), a temperatura de betatização de 750 °C e 800 °C.

Temperatura de betatização (°C)	Composição química da fase β obtida por EDS (porcentagem em massa)			Temperatura M_s (°C)	
	Cu	Zn	Al	Calculada	Obtida por DSC
750	70,18	26,26	3,56	72	67
800	71,10	25,50	3,44	127	115

5 CONCLUSÕES

No aquecimento da liga laminada para recristalização até a temperatura de 500 °C são formadas segundas fases no interior da fase β : α e γ .

Na laminação a frio da liga estudada obtêm-se reduções totais de até 80% sem aparecimento de defeitos visíveis. Isto após aquecimento a 600 °C e resfriamento em água com microestrutura contendo 90% de fase α e 10% de β .

A fração volumétrica de β aumenta com maiores temperaturas de tratamento térmico.

Os grãos das fases α e β crescem de forma aproximadamente linear em função da temperatura.

A determinação da M_s por meio do ensaio no DSC, e por cálculo através de equação empírica utilizando a composição da fase β encontrada por EDS e por Thermo-Calc[®], são métodos válidos mesmo quando esta fase não ocupa toda a microestrutura.

As fases originadas da fase β a altas temperaturas (750 a 850 °C) são: β não transformada, α de Widmanstätten e martensita, dependendo da composição da fase β , do meio de resfriamento e do diagrama TRC para esta fase β . Quando M_s estiver abaixo da temperatura ambiente a fase β se mantém após resfriamento, se M_s estiver acima de 50 a 100 °C a fase β pode ser transformada em martensita ou α de Widmanstätten por resfriamento em água. Uma mistura de fases pode ocorrer na fase β original.

A melhor concordância entre os resultados do Thermo-Calc[®] e do EDS na determinação da composição da fase β , foi obtida para maiores temperaturas de tratamento térmico.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHO FUTURO

Realizar trabalho semelhante a este com uma liga 70,7%Cu-25,7%Zn-3,6%Al (porcentagem em massa). Nesta liga se obtém 100% de fase β a 800 °C, sendo a temperatura M_s de aproximadamente 107 °C (LEE; WAYMAN, 1986). Resfriar em água a partir de 800 °C; caso ocorra formação da fase α de Widmanstätten o resfriamento poderá ser feito em salmoura para aumentar a taxa de resfriamento, obtendo-se martensita em toda a microestrutura.

REFERÊNCIAS

ASANOVIĆ, V.; DELJIĆ, K.; JAUKOVIĆ, N. Isothermal Decomposition of the β' Phase in Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys. **Materiali in Tehnologije**. 40, 4, p. 153 - 156, 2006.

BRINSON, L. C.; SCHMIDT, I.; LAMMERING, R. Micro and Macromechanical Investigations of CuAlNi Single Crystal and CuAlMnZn Polycrystal Shape Memory Alloys. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**. v. 13, p. 761-772, 2002.

CAHN, R. W. Nucleation in Recrystallization. In: **Seminar of the Institut für Metallkunde of the University of Stuttgart and the Max-Planck-Institut für Metallforschung**, 1970, Stuttgart. Berlin: Springer - Verlag, 1971, p. 43 - 79.

DELAEY, L. et al. Shape Memory Effect, **Superelasticity and Damping in Copper-Zinc-Aluminium Alloys**. Leuven: Katholieke Universiteit Leuven, 1978.

FERNANDES, F. M. B. **Ligas com Memória de Forma**. Universidade Nova de Lisboa, Departamento de Ciência dos Materiais/ CENIMAT, Lisboa, p. 1 – 19, abr. 2003. Disponível em: < <http://disciplina.dcm.fct.unl.pt/ttm/SMA.pdf> >. Acesso em: 27 jul. 2008.

FERREIRA, R. A. S. **Transformação de Fase-Aspectos Cinéticos e Morfológicos**. Pernambuco: UFPE, 2002.

FUNAKUBO, H. **Shape memory alloys**. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1987.

FURLANI, A. M.; STIPCICH, M.; ROMERO, R. Phase decomposition in a β Cu -Zn - Al - Ti - B shape memory alloy. **Material Science and Engineering**. A 392, p. 386 - 393, 2005.

FUGAZZA, D. **Commercial Shape Memory Alloys. Copper-Zinc-Aluminum. Shape-Memory Alloy Device in Earthquake Engineering: Mechanical Properties, Constitutive Modelling and Numerical Simulation**. 2003. 148 f. Dissertation - Rose School, Pavia.

GUO, C. et al. Thermodynamic description of the Al-Fe-Zr system. **Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 32, p. 637 - 649, 2008.

HORNBOGEN, E.; KÖSTER, U. Recrystallization of Two-Phase Alloys. In: **Seminar of the Institut für Metallkunde of the University of Stuttgart and the Max-Planck-Institut für Metallforschung**, 1970, Stuttgart. Berlin: Springer-Verlag, 1971, p. 159 - 193.

KOVALEV, A. et al. Thermal Conductivity and Electrical Resistivity of NiTi in the Temperature Interval 90 – 450 K. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, v. 32, N. 2, p. 183 – 185, 1977.

KOWALSKI, M.; SPENCER, P.J. Thermodynamic Reevaluation of the Cu-Zn System. **Journal of Phase Equilibria**, v. 14, N. 4, p. 432 - 438, 1993.

LIANG, H.; CHANG, Y. A. A Thermodynamic Description for the Al-Cu-Zn System. **Journal of Phase Equilibria**, v. 19, N. 1 p. 25 - 37, 1998.

LAGOUDAS, D. C. **Shape Memory Alloys Modeling and Engineering Application**. Texas: Springer Science + Business Media, LLC, 2008.

LEE, J. S.; WAYMAN, C.M. Grain Refinement of Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys. **Metallography**, 19, p. 401 - 419, 1986.

MACHADO, L. G.; SAVI, M. A. Medical applications of shape memory alloys. **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, Rio de Janeiro, v. 36, p. 683, 2003.

MIETTINEN, J. Thermodynamic Description of the Cu-Al-Zn and Cu-Sn-Zn System in the Copper-Rich Corner. **Calphad**, v. 26, N. 1, p. 119 - 139, 2002.

MIYAZAKI, S.; OTSUKA, K. Development of Shape Memory Alloys. **ISIJ International**, v. 29, p. 353 - 377, 1989.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape Memory Materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.

PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de Análise Microestrutural**. São Paulo: Hemus Livraria, Distribuidora e Editora, 2004.

PINA, E. A. C. **Estudo da Estabilização na Liga Cu-Al-Mn com Memória de Forma**. 2006. 69 f. Dissertação – Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K.E. **Phase Transformation in Metals and Alloys**. 2. ed., Florida: Taylor & Francis Group, 2004.

REED-HILL, R. E. **Physical Metallurgy Principles**. New York: D. Van Nostrand Reinhold Company, 1972.

RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. Microstructural Path of Recrystallization in a Commercial Al-Mn - Fe-Si (AA3003) Alloy. **Materials Research**, v. 6. n. 4, p. 605 - 613, ago. 2003.

RIOS, P. R. et al. Nucleation and Growth During Recrystallization. **Materials Research**, v. 8, n. 3, p. 225 – 238, Aug. 2005.

SABURI, T.; WAYMAN, C. M. Crystallographic Similarities in Shape Memory Martensites. **Acta Metallurgica**, v. 27, p. 979 - 995, 1979.

TARHAN, E. **Ageing Characteristics of Copper Based Shape Memory Alloys**. 2004. 215 f. Thesis – The Middle East Technical University, Ankara.

TOMER, A. **Structure of Metals Through Optical Microscopy**. Colorado: ASM International - National Institute of Standard and Technology, 1991.

UEDA, M.; YASUDA, H. Y.; UMAKOSHI, Y. Effect of Grain Boundary Character on the Martensitic Transformation in Fe – 32 at.% Ni Bicrystals. **Acta Materialia Inc.** v. 49, p. 3421 - 3432, 2001.

UMEMOTO, M.; WAYMAN, C. M. Crystallography and Morphology Studies of Fe - Pt Martensites: Lenticular to Thin Plate Transition and Thin Plate Morphologies. **Acta Metallurgica**, v. 26, p. 1529 - 1549, 1978.

WANG, J. J. et al. **Microstructure and Thermal Expansion Properties of Invar - Type Cu - Zn- Al Shape Memory Alloys**. Journal of Electronic Materials, v. 33, n. 10, p. 1098, 2004.

ZEL'DOVICH, V. et al. Peculiarities of Thermoelastic Martensitic Transformation in the Cu-Zn-Al and Cu-Zn-Al-V after Decomposition of the β - Solid Solution. Colloque C5, Supplément au Journal de Physique III de novembre 1997. **J. Phys. IV**, France, 7, p. C5-179 – C5-184, 1997.

APÊNDICE A

APÊNDICE A

Descrição termodinâmica do sistema Cu-Zn-Al com os parâmetros na forma de um arquivo Thermo-Calc®

Tem sido apresentada na literatura a otimização da descrição termodinâmica do sistema Cu-Zn-Al, para tornar os diagramas de fase calculados, desta liga, confiáveis para pesquisa e aplicações práticas. Nesta liga a otimização tem sido realizada nos parâmetros do modelo termodinâmico, utilizando-se dados experimentais termodinâmicos e de diagrama de equilíbrio, para as regiões próximas do vértice do cobre. A descrição termodinâmica otimizada abaixo é válida para fração molar do Al de até 0,33 e do Zn de até 0,7 (MIETTINEN, 2002).

1 Modelo termodinâmico para energia livre de Gibbs

No chamado modelo de solução substitucional, tem-se a seguinte relação de energia livre de Gibbs com a composição e temperatura da liga:

$$G_m^\phi = x_{Cu}^\phi \cdot {}^0G_{Cu}^\phi + x_{Al}^\phi \cdot {}^0G_{Al}^\phi + x_{Zn}^\phi \cdot {}^0G_{Zn}^\phi + RT(x_{Cu}^\phi \ln x_{Cu}^\phi + x_{Al}^\phi \ln x_{Al}^\phi + x_{Zn}^\phi \ln x_{Zn}^\phi) + {}^E G_m^\phi \quad (9)$$

sendo

$${}^E G_m^\phi = x_{Cu}^\phi x_{Al}^\phi L_{Cu,Al}^\phi + x_{Cu}^\phi x_{Zn}^\phi L_{Cu,Zn}^\phi + x_{Al}^\phi x_{Zn}^\phi L_{Al,Zn}^\phi + x_{Cu}^\phi x_{Al}^\phi x_{Zn}^\phi L_{Cu,Al,Zn}^\phi \quad (10)$$

Onde

é a energia livre molar de Gibbs da fase ϕ ,

a fração molar do componente i na fase ϕ ;

a energia livre de Gibbs com componente puro i na fase ϕ expressa em relação a entalpia do componente na sua fase estável a temperatura de 298,15 K;

R a constante dos gases (8,3145 J/Kmol);

T a temperatura absoluta;

a energia livre molar de Gibbs de excesso;

o parâmetro binário descrevendo a interação entre os componentes i e j na fase ϕ ;
parâmetro de interação ternária da fase ϕ .

Os parâmetros e e f podem ser funções de temperatura e composição.

(MIETTINEN, 2002)

Para manter consistência com outras avaliações termodinâmicas, a energia livre de Gibbs para cada elemento puro é adotado da SGTE compilados por Dinsdale. A função da energia de Gibbs é escrita na forma da seguinte equação:

$$G_i^\phi(T) = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} + gT^7 + hT^{-9} \quad (11)$$

onde

G: energia livre;

ϕ : fase, no caso fase líquida, α (*fcc*), β (*bcc*) ou γ ;

i : elemento no estado padrão, no caso Cu, Zn ou Al;

T: temperatura em K;

a, b, c, d, e, f, g, h: fatores numéricos.

2 Parâmetro GHSER_i

A energia livre de Gibbs do elemento i , $G_i^\phi(T)$, referindo-se ao seu estado padrão SER é descrita por GHSER_i sendo:

$$\text{GHSER}_i = {}^0G_i^\phi(T) - H_i^{\text{SER}}(298,15 \text{ K}) \quad (12)$$

onde $H_i^{\text{SER}}(298,15 \text{ K})$ é a entalpia molar do elemento i a 298,15 K no estado padrão (GUO et al., 2008). Assim encontram-se na literatura para Al, Cu e Zn as seguintes funções GHSER_i, para formar base de dados do programa Thermo-Calc[®]:

$$\text{GHSER}_{\text{Al}} = -7976,15 + 137,093038T - 24,3671976T \times \ln T - 1,884662 \times 10^{-3} \times T^2 - 0,877664 \times 10^{-6} \times T^3 + 74092 \times T^{-1} \quad \text{para } 298 \leq T \leq 700 \text{ (K)} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \text{GH}_{\text{Al}}^{\text{SER}} = & -11276,24 + 223,048446T - 38,5844296T \times \ln T - 18,531982 \times 10^{-3} \times T^2 \\ & - 5,764227 \times 10^{-6} \times T^3 + 74092T^{-1} \quad \text{para } 700 \leq T \leq 933 \text{ (K)} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \text{GH}_{\text{Al}}^{\text{SER}} = & -11278,378 + 188,684153T - 31,748192T \times \ln T - 1230,524 \times 10^{25} \times T^{-9} \\ & \text{para } 933 \leq T \leq 2900 \text{ (K)} \end{aligned} \quad (15)$$

(GUO et al., 2008)

$$\begin{aligned} \text{GH}_{\text{Cu}}^{\text{SER}} = & -7770,458 + 130,485403T - 24,112392T \times \ln T - 0,00265684T^2 + 1,29223 \\ & \times 10^{-7} \times T^3 + 52478 \times T^{-1} \quad \text{para } 298,14 < T < 1358,01 \text{ (K)} \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \text{GH}_{\text{Cu}}^{\text{SER}} = & -13542,33 + 183,804197T - 31,38T \times \ln T + 3,64643 \times 10^{29} \times T^{-9} \\ & \text{para } 1358,01 < T < 2000,00 \text{ (K)} \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \text{GH}_{\text{Zn}}^{\text{SER}} = & -7285,787 + 118,469269T - 23,701314T \times \ln T - 0,001712034T^2 \\ & - 1,264963 \times 10^{-6} \times T^3 \quad \text{para } 298,14 < T < 692,73 \text{ (K)} \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \text{GH}_{\text{Zn}}^{\text{SER}} = & -11070,597 + 172,34491T - 31,38T \times \ln T + 4,70657 \times 10^{26} \times T^{-9} \\ & \text{para } 692,73 < T < 2000,00 \text{ (K)} \end{aligned} \quad (19)$$

(KOWALSKI; SPENCER, 1993)

3 Parâmetros e

$$G_i^\varphi = {}^0G_i^\varphi - H_i^{\text{SER}} \quad (20)$$

Forma geral do parâmetro L:

$$L^\varphi = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} \quad (21)$$

(GUO et al., 2008)

3.1 Parâmetros , e da fase líquida

$$G_{Al}^{Liquid} = GH_{SER, Al} + 11005,029 - 11,841867T + 7,9337 \times 10^{-20} \times T^7 \quad \text{para } 298 < T < 700$$

(K) (22)

$$G_{Al}^{Liquid} = GH_{SER, Al} + 11005,03 - 11,841867T + 7,9337 \times 10^{-20} \times T^7 \quad \text{para } 700 < T < 933$$

(K) (23)

$$G_{Al}^{Liquid} = -795,996 + 177,430178T - 31,748192 \times T \times \ln T \approx GH_{SER, Al} + 10481,974 - 11,252014T + 1,234264 \times 10^{28} \times T^{-9} \quad \text{para } 933 < T < 2900$$

(24)

(GUO et al., 2008)

$$G_{Cu}^{Liquid} = GH_{Cu}^{SER} + 12964,84 - 9,510243T - 5,839 \times 10^{-21} T^7 \quad \text{para } 298,14 < T < 1358,01 \text{ (K)}$$

(25)

$$G_{Cu}^{Liquid} = GH_{Cu}^{SER} + 13495,4 - 9,920463T - 3,646 \times 10^{29} T^{-9} \quad \text{para } 1358,01 < T < 2000,00 \text{ (K)}$$

(26)

$$G_{Zn}^{Liquid} = GH_{Zn}^{SER} + 7157,27 - 10,292343T - 3,5865 \times 10^{-19} T^7 \quad \text{para } 298,14 < T < 692,73 \text{ (K)}$$

(27)

$$G_{Zn}^{Liquid} = GH_{Zn}^{SER} + 7450,123 - 10,736234T - 4,7066 \times 10^{26} T^{-9} \quad \text{para } 692,73 < T < 2000,00 \text{ (K)}$$

(28)

(KOWALSKI; SPENCER, 1993)

$$L_{Al,Cu}^{liquid} = (-66622 + 8,1T) + (46800 - 90,8T + 10 \times T \times \ln T)(x_{Al} - x_{Cu}) + (-2812)(x_{Al} - x_{Cu})^2$$

(29)

$$L_{Al,Zn}^{liquid} = 10466 - 3,393T$$

(30)

$$L_{Cu,Zn}^{liquid} = (-40696 + 12,653T) + (4403 - 6,554T)(x_{Cu} - x_{Zn}) + (7818 - 3,254T) \times (x_{Cu} - x_{Zn})^2$$

(31)

$$L_{Al,Cu,Zn}^{liquid} = (20000)x_{Al} + (-20000)x_{Cu} + (40000)x_{Zn} \quad (32)$$

(MIETTINEN, 2002)

3.2 Parâmetros , e da fase *bcc*

$$G_{Al}^{bcc} = 2106,85 + 132,280038T - 24,3671976T \times \ln T - 1,884662 \times 10^{-3} \times T^2 - 0,877664 \times 10^{-6} \times T^3 + 74092T^{-1} \approx GH_{SER}_{Al} + 10083 - 4,813T \quad (33)$$

(GUO et al., 2008)

$$G_{Cu}^{bcc} = GH_{Cu}^{SER} + 4017 - 1,255T \quad (34)$$

$$G_{Zn}^{bcc} = GH_{Zn}^{SER} + 2886,96 - 2,5104T \quad (35)$$

(KOWALSKI; SPENCER, 1993)

$$L_{Al,Cu}^{bcc} = (-10460 + 27,5T) + (9800 + 20T)(x_{Al} - x_{Cu}) \quad (36)$$

$$L_{Cu,Zn}^{bcc} = (-51597 + 13,064T) + (7562 - 6,454T)(x_{Cu} - x_{Zn}) + (30744 - 29,915T)(x_{Cu} - x_{Zn})^2 \quad (37)$$

$$L_{Al,Zn}^{bcc} = L_{Al,Zn}^{fcc} \text{ (bcc instável no binário Al - Zn)} \quad (38)$$

$$L_{Al,Cu,Zn}^{bcc} = (-57000)x_{Al} + (20000)x_{Cu} + (-5000)x_{Zn} \quad (39)$$

(MIETTINEN, 2002)

3.3 Parâmetros , e da fase γ

$${}^0G_{Al}^{\gamma} = 10 + {}^0G_{Al}^{fcc} \quad (40)$$

(MIETTINEN, 2002)

$${}^0G_{Al}^{fcc} = GH_{SER}_{Al} \quad (41)$$

(GUO et al., 2008) portanto:

$${}^0G_{Al}^{\gamma} = 10 + GH_{SER}_{Al} = -7966,15 + 137,093038T - 24,3671976T \times \ln T - 1,884662 \times 10^{-3} \times T^2 - 0,877664 \times 10^{-6} \times T^3 + 74092 \times T^{-1} \quad \text{para } 298 \leq T \leq 700 \text{ (K)} \quad (42)$$

$${}^0G_{Cu}^{\gamma} = 10 + {}^0G_{Cu}^{fcc} = 10 + GH_{Cu}^{SER} = -7760,458 + 130,485403T - 24,112392T \times \ln T - 0,00265684T^2 + 1,29223 \times 10^{-7} \times T^3 + 52478 \times T^{-1} \quad \text{para } 298,14 < T < 1358,01 \text{ (K)} \quad (43)$$

$${}^0G_{Zn}^{\gamma} = 10 + {}^0G_{Zn}^{hcp} = 10 + GH_{Zn}^{SER} = -7275,787 + 118,469269T - 23,701314T \times \ln T - 0,001712034T^2 - 1,264963 \times 10^{-6} \times T^3 \quad \text{para } 298,14 < T < 692,73 \text{ (K)} \quad (44)$$

$$L_{Al,Cu}^{\gamma} = (-53150 + 18,6T) + (236000 - 27,8T)(x_{Al} - x_{Cu}) + (364000 - 88,3T)(x_{Al} - x_{Cu})^2 \quad (45)$$

$$L_{Cu,Zn}^{\gamma} = (-39470 + 9,436T) + (36675 - 5,196T)(x_{Cu} - x_{Zn}) + (90163 - 32,62T)(x_{Cu} - x_{Zn})^2 \quad (46)$$

$$L_{Al,Zn}^{\lambda} = 50000 \text{ (gama instável no binário Al - Zn)} \quad (47)$$

$$L_{Al,Cu,Zn}^{\gamma} = (106000)x_{Al} + (-354000)x_{Cu} + (8000 + 48T)x_{Zn} \quad (48)$$

(MIETTINEN, 2002)

3.4 Parâmetros , e da fase *fcc*

$${}^0G_{Al}^{fcc} = GH_{SER}_{Al} \quad (49)$$

$${}^0G_{Cu}^{fcc} = GH_{SER}_{Cu} \quad (50)$$

$${}^0G_{Zn}^{fcc} = 2969,82 - 1,56968 T + GH_{Zn}^{SER} \quad (51)$$

(KOWALSKI; SPENCER, 1993)

$$L_{Al,Cu}^{fcc} = (-64400 + 10T) + (34000)(x_{Al} - x_{Cu}) \quad (52)$$

$$L_{\text{Cu,Zn}}^{\text{fcc}} = (-42804 + 10,023T) + (2936 - 3,053T)(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Zn}}) + (9034 - 5,393T)(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Zn}})^2 \quad (53)$$

$$L_{\text{Al,Zn}}^{\text{fcc}} = (7297 + 0,475T) + (6613 - 4,591T)(x_{\text{Al}} - x_{\text{Zn}}) + (-3097 + 3,306T)(x_{\text{Al}} - x_{\text{Zn}})^2 \quad (54)$$

$$L_{\text{Al,Cu,Zn}}^{\text{fcc}} = (78000 - 80T)x_{\text{Al}} + (78000 - 80T)x_{\text{Cu}} + (60000)x_{\text{Zn}} \quad (55)$$

(MIETTINEN, 2002).

APÊNDICE B

APÊNDICE B

Resultados de análise química das fases por EDS na liga estudada neste trabalho

Foram adotadas as médias aritméticas de três resultados, conforme tabela abaixo.

Tabela 20 – Teores de Al, Zn e Cu nas fases, obtidos por EDS, nas amostras aquecidas a temperaturas de 370 a 900 °C e resfriadas em água.

Temperatura (°C)	Resultados	Composição (% em massa)								
		Fase β			Fase α			Fase γ		
		Al	Zn	Cu	Al	Zn	Cu	Al	Zn	Cu
370	1º	5,05	26,39	68,57	2,85	24,75	72,40	10,13	19,12	70,74
	2º	4,88	29,02	66,09	2,72	24,06	73,22	10,30	20,92	68,78
	3º	4,70	29,60	65,70	2,79	23,86	73,35	10,81	21,02	68,17
	Média	4,87	28,34	66,79	2,78	24,22	73,00	10,41	20,35	69,23
400	1º	4,71	26,37	68,92	3,33	24,30	72,36	11,63	18,90	69,47
	2º	4,86	26,81	68,32	3,11	24,92	71,97	11,80	19,27	68,93
	3º	4,76	25,84	69,40	3,19	25,36	71,45	11,50	19,38	69,11
	Média	4,78	26,34	68,88	3,21	24,86	71,93	11,64	19,18	69,17
500	1º	4,67	26,24	69,08	2,83	24,15	73,02	-	-	-
	2º	4,39	26,46	69,16	2,64	25,68	71,68	-	-	-
	3º	4,83	26,15	69,02	3,10	24,72	72,18	-	-	-
	Média	4,63	26,28	69,09	2,85	24,86	72,29	-	-	-
600	1º	4,39	26,17	69,44	2,90	25,13	71,97	-	-	-
	2º	4,72	26,11	69,17	3,03	24,32	72,65	-	-	-
	3º	4,73	25,51	69,77	3,18	23,81	73,01	-	-	-
	Média	4,61	25,93	69,46	3,03	24,42	72,54	-	-	-
700	1º	4,39	26,16	69,45	2,88	23,98	73,14	-	-	-
	2º	4,31	26,44	69,25	2,90	24,15	72,95	-	-	-
	3º	4,50	26,32	69,18	3,21	24,31	72,48	-	-	-
	Média	4,40	26,30	69,30	3,00	24,15	72,85	-	-	-
750	1º	3,54	25,99	70,47	2,86	24,26	72,88	-	-	-
	2º	3,58	26,20	70,22	2,79	24,11	73,10	-	-	-
	3º	3,56	26,59	69,85	2,79	24,20	73,01	-	-	-
	Média	3,56	26,26	70,18	2,81	24,19	73,00	-	-	-

Continua

Continuação e término da tabela 20 – Teores de Al, Zn e Cu nas fases, obtidos por EDS, nas amostras aquecidas a temperaturas de 370 a 900 °C e resfriadas em água.

Temperatura (°C)	Resultados	Composição (% em massa)								
		Fase β			Fase α			Fase γ		
		Al	Zn	Cu	Al	Zn	Cu	Al	Zn	Cu
800	1º	3,42	25,95	70,63	2,49	23,50	74,00	-	-	-
	2º	3,52	25,04	71,43	2,47	23,80	73,72	-	-	-
	3º	3,39	25,37	71,25	2,40	24,02	73,58	-	-	-
	Média	3,44	25,50	71,10	2,45	23,80	73,80	-	-	-
850	1º	3,26	25,11	71,64	2,57	22,64	74,78	-	-	-
	2º	3,20	25,73	71,07	2,54	23,03	74,57	-	-	-
	3º	3,27	25,36	71,37	2,51	23,22	74,27	-	-	-
	Média	3,24	25,40	71,40	2,54	23,00	74,50	-	-	-
900	1º	3,21	24,93	71,86	2,45	23,18	74,37	-	-	-
	2º	2,98	25,27	71,75	2,36	22,59	75,04	-	-	-
	3º	3,11	25,22	71,67	2,41	22,59	75,01	-	-	-
	Média	3,10	25,14	71,76	2,41	22,79	74,81	-	-	-

APÊNDICE C

APÊNDICE C

Composição química das fases α , β e γ , da liga estudada neste trabalho, calculada por Thermo-Calc[®] em função da temperatura

Composição da liga: Cu-25,5% Zn-3,15% Al com 0,131% de impurezas. Foram especificados no programa Thermo-Calc[®] os teores de Zn e de Al, 25,5% e 3,15% respectivamente, em massa percentual, considerando o restante da liga como sendo Cu, isto é desconsiderando as impurezas. A composição está apresentada na forma de gráficos utilizando abreviaturas e símbolos com os significados abaixo.

W: fração em massa;

BCC_A2: fase β ;

FCC_A1: fase α .

As composições das fases calculadas nos gráficos, nas temperaturas de tratamentos térmicos realizados neste trabalho, estão mostradas na forma de tabela no final deste apêndice (tabela 21).

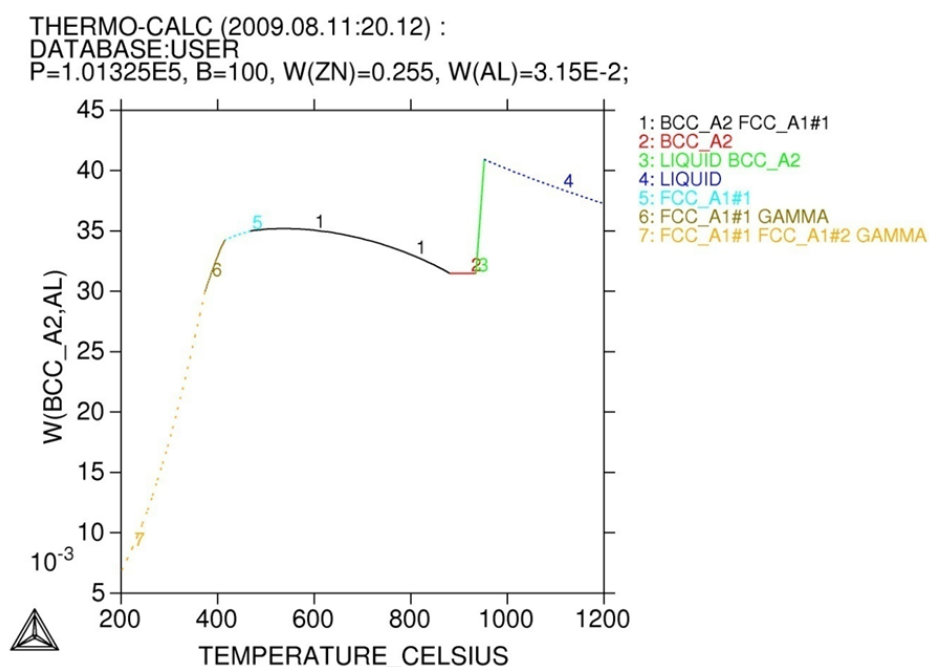


Figura 60 – Cálculo dos teores de Al na fase β para a liga Cu-Zn-Al com 25,5%Zn e 3,15%Al (massa percentual) em função da temperatura, por meio do programa Thermo-Calc[®].

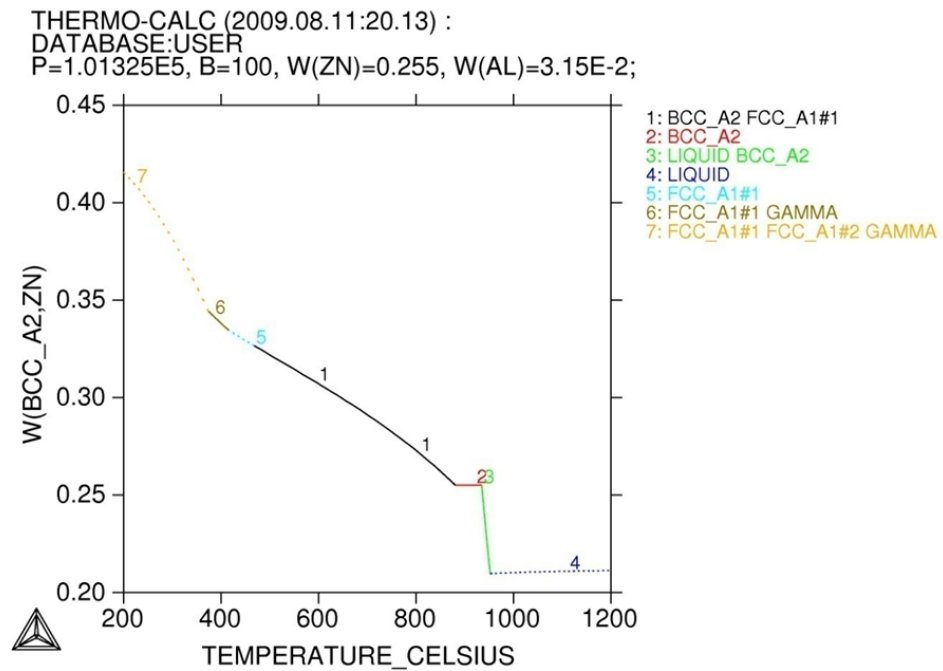


Figura 61 – Cálculo dos teores de Zn na fase β para a liga Cu-Zn-Al com 25,5%Zn e 3,15%Al (massa percentual) em função da temperatura, por meio do programa Thermo-Calc®.

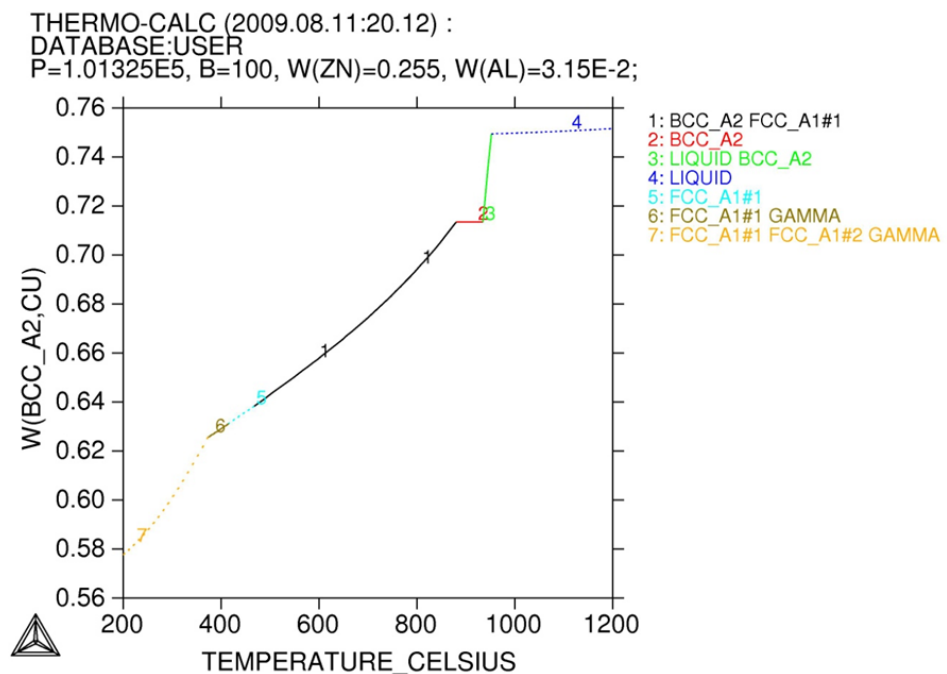


Figura 62 – Cálculo dos teores de Cu na fase β para a liga Cu-Zn-Al com 25,5%Zn e 3,15%Al (massa percentual) em função da temperatura, por meio do programa Thermo-Calc®.

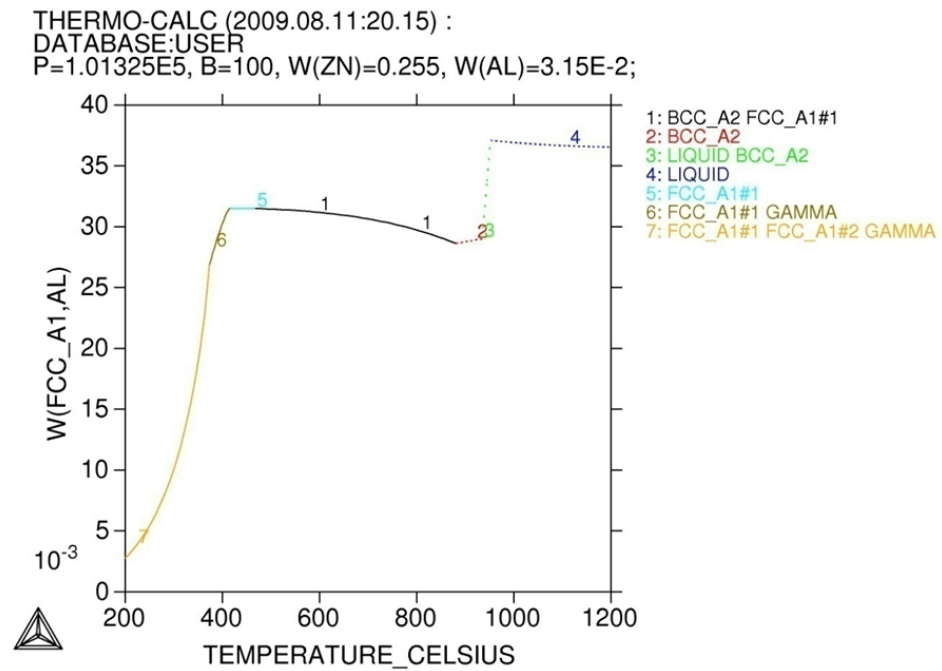


Figura 63 – Cálculo dos teores de Al na fase α para a liga Cu-Zn-Al com 25,5%Zn e 3,15% Al (massa percentual) em função da temperatura, por meio do programa Thermo-Calc[®].

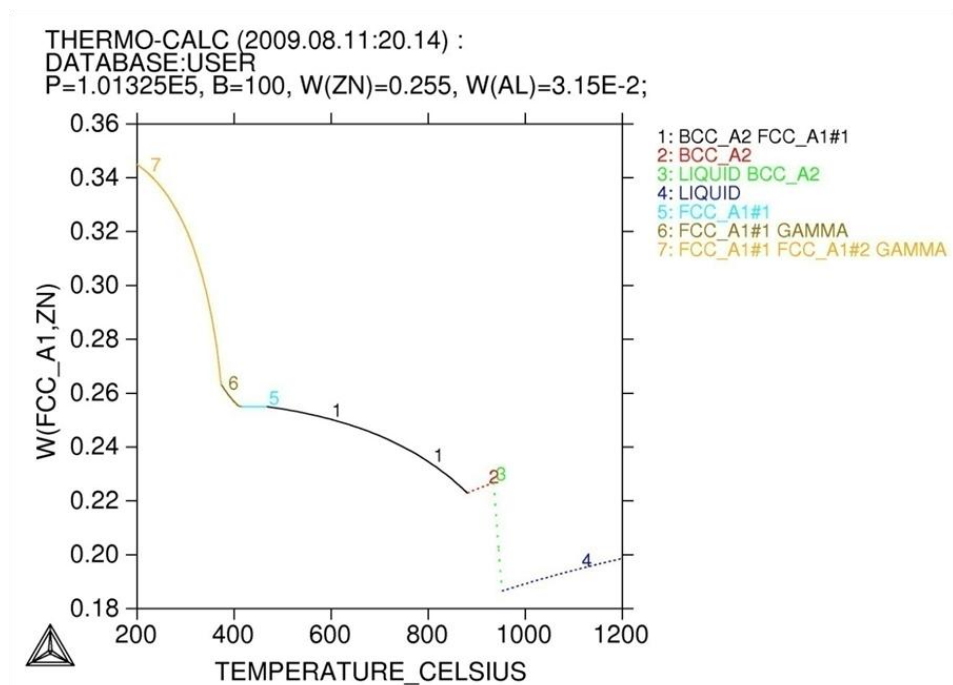


Figura 64 – Cálculo dos teores de Zn na fase α para a liga Cu-Zn-Al com 25,5%Zn e 3,15% Al (massa percentual) em função da temperatura, por meio do programa Thermo-Calc[®].

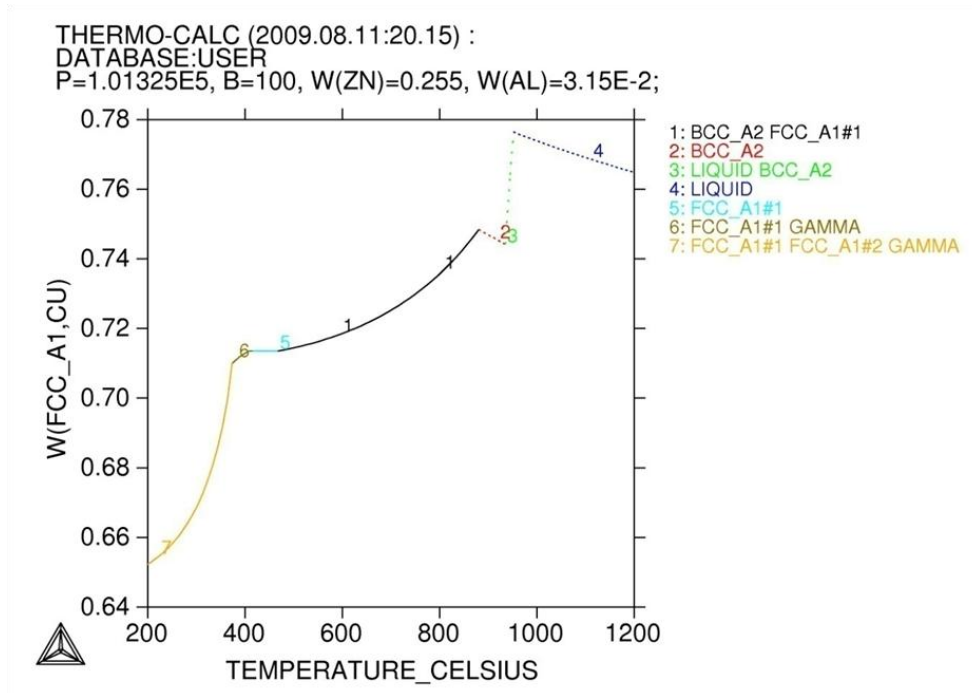


Figura 65 – Cálculo dos teores de Cu na fase α para a liga Cu-Zn-Al com 25,5%Zn e 3,15% Al (massa percentual) em função da temperatura, por meio do programa Thermo-Calc[®].

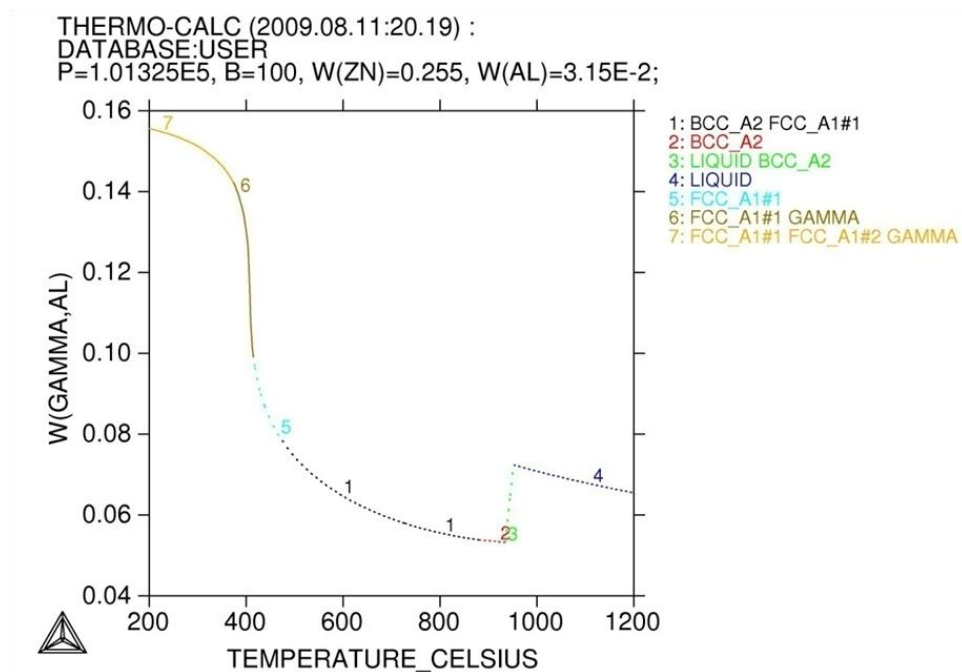


Figura 66 – Cálculo dos teores de Al na fase γ para a liga Cu-Zn-Al com 25,5%Zn e 3,15% Al (massa percentual) em função da temperatura, por meio do programa Thermo-Calc[®].

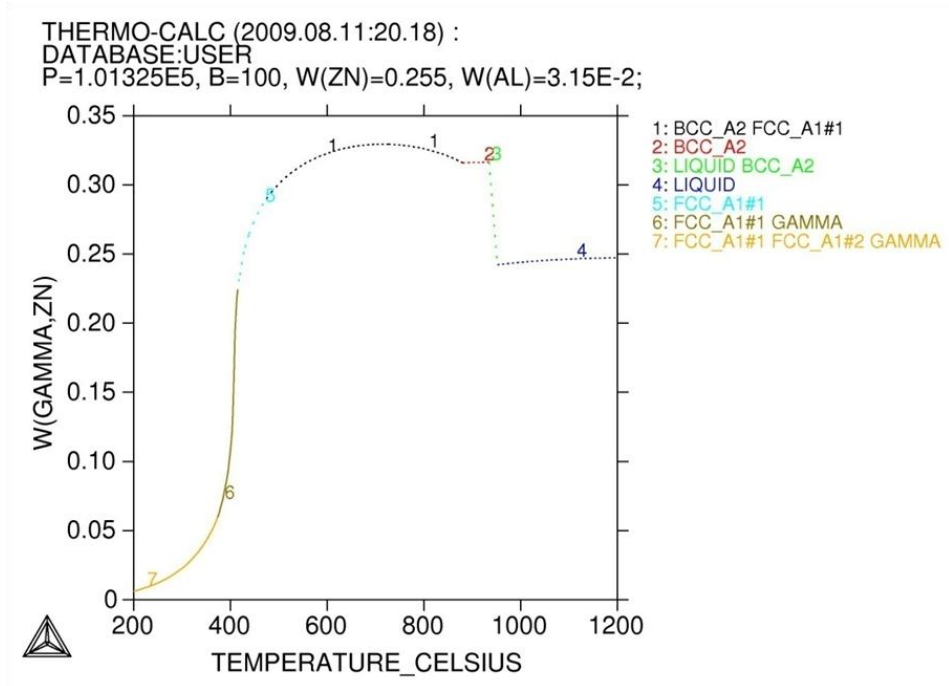


Figura 67 – Cálculo dos teores de Zn na fase γ para a liga Cu-Zn-Al com 25,5%Zn e 3,15%Al (massa percentual) em função da temperatura, por meio do programa Thermo-Calc[®].

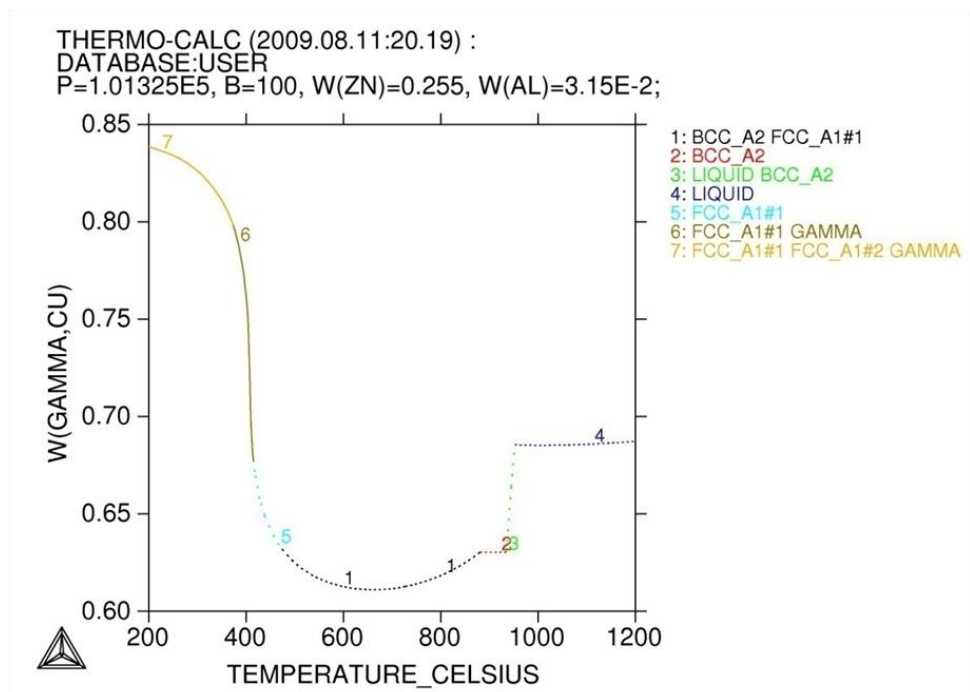


Figura 68 – Cálculo dos teores de Cu na fase γ para a liga Cu-Zn-Al com 25,5%Zn e 3,15%Al (massa percentual) em função da temperatura, por meio do programa Thermo-Calc[®].

A tabela 21 apresenta a composição das fases obtidas nos gráficos das figuras 60 a 68, nas temperaturas de aquecimento dos tratamentos térmicos efetuados nas amostras deste trabalho.

Tabela 21 – Teores de Al, Zn e Cu nas fases, calculados pelo programa Termo-Calc[®] para amostras aquecidas a temperaturas dos tratamentos térmicos realizados neste trabalho (370 a 900 °C) e resfriadas em água.

Temperatura (°C)	Composição (% em peso)								
	Fase β			Fase α			Fase γ		
	Al	Zn	Cu	Al	Zn	Cu	Al	Zn	Cu
370	2,9	34,6	62,50	2,48	26,50	71,00	14,30	5,70	80,00
400	3,20	33,90	62,90	3,08	25,60	71,30	12,90	10,20	76,90
500	3,51	32,30	64,20	3,15	25,40	71,40	-	-	-
600	3,50	30,80	65,80	3,10	25,00	71,90	-	-	-
700	3,40	29,10	67,50	3,07	24,40	72,60	-	-	-
750	3,38	28,20	68,40	3,00	24,00	73,00	-	-	-
800	3,30	27,20	69,50	2,95	23,50	73,60	-	-	-
850	3,20	26,20	70,60	2,90	22,80	74,30	-	-	-
900	3,15	25,50	71,40	2,87	22,40	74,70	-	-	-

ANEXO A

ANEXO A - Coeficiente de difusão do Zn e do Al nas fases α e β

Diffusion in the α -phase			
T ($^{\circ}$ C)	D_{Zn}	D_{Al}	D_{Cu}^{**} (cm ² /sec)
700	6×10^{-11}	4.5×10^{-11}	1×10^{-11}
750	2×10^{-10}	1×10^{-10}	3.5×10^{-11}
800	4.5×10^{-10}	3×10^{-10}	1×10^{-10}
850	4×10^{-9}	8×10^{-10}	3×10^{-10}
890	6.3×10^{-8} (**)		1.2×10^{-8}
* selfdiffusion ** literature			
Diffusion in the β -phase			
T ($^{\circ}$ C)	D_{Zn}	D_{Al}	
350	1.3×10^{-9}		
550	6×10^{-8}	3×10^{-8}	
600	1.5×10^{-7}	7×10^{-8}	
650	2.5×10^{-7}	1×10^{-7}	
700	5×10^{-7}	3×10^{-7}	
750		5×10^{-7}	
Diffusion coefficient of Zn a Cu 22.7 Zn 3.4 Al (4 Co) alloy			
850	1×10^{-5}		

ANEXO B

ANEXO B – Base de dados para o programa Thermo-Calc®

Base de dados construída utilizando os dados de Miettinen, apresentada em três páginas a seguir.

\$ Database file written 5/06/2009
 \$ Thermodynamic Description of the Cu-Al-Zn and Cu-Sn-Zn
 \$ Systems in the Copper-Rich Corner of Jyrki Miettinen
 \$ Calphad, Vol 26, No 1, pp 119-139, 2002

ELEMENT VA	VACUUM	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00!
ELEMENT AL	FCC_A1	2.6982E+01	4.5773E+03	2.8322E+01!
ELEMENT CU	FCC_A1	6.3546E+01	5.0041E+03	3.3150E+01!
ELEMENT ZN	HCP_A3	6.5390E+01	5.6568E+03	4.1631E+01!

```

FUNCTION GHSERAL 298.15 -7976.15+137.071542*T-24.3671976*T*LN(T)
-.001884662*T**2-8.77664E-07*T**3+74092*T**(-1); 7.00000E+02 Y
-11276.24+223.02695*T-38.5844296*T*LN(T)+.018531982*T**2
-5.764227E-06*T**3+74092*T**(-1); 9.33600E+02 Y
-11277.683+188.661987*T-31.748192*T*LN(T)-1.234264E+28*T**(-9);
2.90000E+03 N !
FUNCTION GHSERCU 298.15 -7770.458+130.485403*T-24.112392*T*LN(T)
-.00265684*T**2+1.29223E-07*T**3+52478*T**(-1); 1.35802E+03 Y
-13542.33+183.804197*T-31.38*T*LN(T)+3.64643E+29*T**(-9); 3000.00 N !
FUNCTION GHSERZN 298.15 -7285.787+118.469269*T-23.701314*T*LN(T)
-.001712034*T**2-1.264963E-06*T**3; 6.92730E+02 Y
-11070.597+172.344911*T-31.38*T*LN(T)+4.70657E+26*T**(-9); 3000.00 N !
FUNCTION GALBCC 298.15 +10083-4.813*T+GHSERAL; 6000.00 N !

```

```

TYPE_DEFINITION % SEQ *!
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA !

```

```

$-----
$ FASE LIQUIDA
$-----

```

```

PHASE LIQUID:L % 1 1.0 !
CONSTITUENT LIQUID:L :AL,CU,ZN : !

PARAM G(LIQUID,AL;0) 298.15 +11005.553-11.840873*T+7.9401E-20*T**7
+GHSERAL; 9.33600E+02 Y +10481.974-11.252014*T
+1.234264E+28*T**(-9)+GHSERAL; 2.90000E+03 N !
PARAM G(LIQUID,CU;0) 298.15 +12964.84-9.510243*T-5.83932E-21*T**7
+GHSERCU; 1.35802E+03 Y +13495.4-9.920463*T
-3.64643E+29*T**(-9)+GHSERCU; 3.20000E+03 N !
PARAM G(LIQUID,ZN;0) 298.15 +7157.27-10.292343*T-3.58652E-19*T**7
+GHSERZN; 6.92730E+02 Y +7450.123-10.736234*T-4.70657E+26*T**(-9)
+GHSERZN; 3.00000E+03 N !

PARAM L(LIQUID,AL,CU;0) 298.15 -66622+8.1*T; 6000.00 N !
PARAM L(LIQUID,AL,CU;1) 298.15 +46800-90.8*T+10*T*LN(T); 6000.00 N !
PARAM L(LIQUID,AL,CU;2) 298.15 -2812; 6000.00 N !

PARAM L(LIQUID,AL,ZN;0) 298.15 +10466-3.393*T; 6000.00 N !

PARAM L(LIQUID,CU,ZN;0) 298.15 -40696+12.653*T; 6000.00 N !
PARAM L(LIQUID,CU,ZN;1) 298.15 +4403-6.554*T; 6000.00 N !
PARAM L(LIQUID,CU,ZN;2) 298.15 +7818-3.254*T; 6000.00 N !

PARAM L(LIQUID,AL,CU,ZN;0) 298.15 +20000; 6000.00 N !
PARAM L(LIQUID,AL,CU,ZN;1) 298.15 -20000; 6000.00 N !
PARAM L(LIQUID,AL,CU,ZN;2) 298.15 +40000; 6000.00 N !

```

```

$-----
$ FASE BCC

```

\$

PHASE BCC_A2 % 2 1 3 !

CONSTITUENT BCC_A2 :AL,CU,ZN : VA% : !

PARAM G(BCC_A2,AL:VA;0) 298.15 +GALBCC; 2900.00 N !
 PARAM G(BCC_A2,CU:VA;0) 298.15 +4017-1.255*T+GHSERCU; 3200.00 N !
 PARAM G(BCC_A2,ZN:VA;0) 298.15 +2886.96-2.5104*T+GHSERZN; 3000.00 N !

PARAM L(BCC_A2,AL,CU:VA;0) 298.15 -104600+27.5*T; 6000.00 N !
 PARAM L(BCC_A2,AL,CU:VA;1) 298.15 +9800+20*T; 6000.00 N !

PARAM L(BCC_A2,CU,ZN:VA;0) 298.15 -51597+13.064*T; 6000.00 N !
 PARAM L(BCC_A2,CU,ZN:VA;1) 298.15 +7562-6.454*T; 6000.00 N !
 PARAM L(BCC_A2,CU,ZN:VA;2) 298.15 +30744-29.915*T; 6000.00 N !

PARAM G(BCC_A2,AL,ZN:VA;0) 298.15 +7297+0.475*T; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_A2,AL,ZN:VA;1) 298.15 +6613-4.591*T; 6000.00 N !
 PARAM G(BCC_A2,AL,ZN:VA;2) 298.15 -3097+3.306*T; 6000.00 N !

PARAM L(BCC_A2,AL,CU,ZN:VA;0) 298.15 -57000+30*T; 6000.00 N !
 PARAM L(BCC_A2,AL,CU,ZN:VA;1) 298.15 +20000; 6000.00 N !
 PARAM L(BCC_A2,AL,CU,ZN:VA;2) 298.15 -5000; 6000.00 N !

\$

\$ FASE GAMMA

\$

PHASE GAMMA % 1 1.0 !

CONSTITUENT GAMMA :AL,CU,ZN : !

PARAM G(GAMMA,AL;0) 298.15 +10+GHSERAL; 6000.00 N !
 PARAM G(GAMMA,CU;0) 298.15 +10+GHSERCU; 6000.00 N !
 PARAM G(GAMMA,ZN;0) 298.15 +10+GHSERZN; 6000.00 N !

PARAM L(GAMMA,AL,CU;0) 298.15 -53150+18.6*T; 6000.00 N !
 PARAM L(GAMMA,AL,CU;1) 298.15 +236000-27.8*T; 6000.00 N !
 PARAM L(GAMMA,AL,CU;2) 298.15 +364000-88.3*T; 6000.00 N !

PARAM L(GAMMA,CU,ZN;0) 298.15 -39470+9.436*T; 6000.00 N !
 PARAM L(GAMMA,CU,ZN;1) 298.15 +36675-5.196*T; 6000.00 N !
 PARAM L(GAMMA,CU,ZN;2) 298.15 +90163-32.62*T; 6000.00 N !

PARAM L(GAMMA,AL,ZN;0) 298.15 +50000; 6000.00 N !

PARAM L(GAMMA,AL,CU,ZN;0) 298.15 +106000; 6000.00 N !
 PARAM L(GAMMA,AL,CU,ZN;1) 298.15 -354000; 6000.00 N !
 PARAM L(GAMMA,AL,CU,ZN;2) 298.15 +8000+48*T; 6000.00 N !

\$

\$ FASE FCC

\$

PHASE FCC_A1 % 2 1 1 !

CONSTITUENT FCC_A1 :AL%,CU%,ZN : VA% : !

PARAM G(FCC_A1,AL:VA;0) 298.15 +GHSERAL; 2.90000E+03 N !
 PARAM G(FCC_A1,CU:VA;0) 298.15 +GHSERCU; 3.20000E+03 N !
 PARAM G(FCC_A1,ZN:VA;0) 298.15 +2969.82-1.56968*T+GHSERZN; 3000.00 N !

PARAM G(FCC_A1,AL,CU:VA;0) 298.15 -64400+10*T; 6000.00 N !
 PARAM G(FCC_A1,AL,CU:VA;1) 298.15 +34000; 6000.00 N !

```
PARAM G(FCC_A1,AL,ZN:VA;0) 298.15 +7297+0.475*T; 6000.00 N !
PARAM G(FCC_A1,AL,ZN:VA;1) 298.15 +6613-4.591*T; 6000.00 N !
PARAM G(FCC_A1,AL,ZN:VA;2) 298.15 -3097+3.306*T; 6000.00 N !

PARAM G(FCC_A1,CU,ZN:VA;0) 298.15 -42804+10.023*T; 6000.00 N !
PARAM G(FCC_A1,CU,ZN:VA;1) 298.15 +2936-3.053*T; 6000.00 N !
PARAM G(FCC_A1,CU,ZN:VA;2) 298.15 +9034-5.393*T; 6000.00 N !

PARAM G(FCC_A1,AL,CU,ZN:VA;0) 298.15 +78000-80*T; 6000.00 N !
PARAM G(FCC_A1,AL,CU,ZN:VA;1) 298.15 +78000-80*T; 6000.00 N !
PARAM G(FCC_A1,AL,CU,ZN:VA;2) 298.15 +60000; 6000.00 N !
```

LIST_OF_REFERENCES

NUMBER SOURCE

!

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)