

ESTUDO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASE NAS LIGAS Cu-9%Al-2%Ag E Cu-9%Al-12%Ag. Aroldo G. Magdalena, Antonio T. Adorno, Ricardo A. G. Silva, Thaisa M. Carvalho, Alan C. Pilon. – Inter-áreas – Química - Departamento de Físico-Química – Instituto de Química – Campus da Unesp de Araraquara-SP.

As ligas à base de cobre constituem um dos maiores grupos de ligas comerciais, sendo bastante utilizadas por apresentarem boa condutividade térmica e elétrica, resistência à corrosão, dentre outras propriedades. De acordo com o diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al mostrado na figura 1, a solubilidade do alumínio no cobre é de cerca de 8,5% em peso, que corresponde à região de existência da fase alfa (α), uma solução sólida de alumínio no cobre. A 567°C observa-se o início de existência do campo bifásico ($\alpha+\gamma_1$) (região eutetóide) e acima desta temperatura o campo bifásico ($\alpha+\beta$). A fase γ_1 é um composto intermetálico (Al_4Cu_9) e β é uma fase estável em altas temperaturas e possui a estrutura do composto Cu_3Al . Estas ligas estão entre aquelas que apresentam as transformações martensíticas no resfriamento rápido a partir de altas temperaturas. A adição de prata às ligas do sistema Cu-Al melhora a sua resistência à corrosão sob tensão, aumenta sua dureza, altera o limite de estabilidade de algumas fases presentes, sua resistividade elétrica, a cinética de precipitação e a reação de decomposição eutetóide. As ligas Cu-9%Al-2%Ag e Cu-9%Al-12%Ag estão localizadas no início do campo de estabilidade ($\alpha+\gamma_1$) do diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al. Neste trabalho estudou-se as transições de fase nas ligas Cu-9%Al-2%Ag e Cu-9%Al-12%Ag utilizando-se calorimetria exploratória diferencial (DSC), metalografia por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X e medidas de variação da microdureza com a temperatura de têmpera.

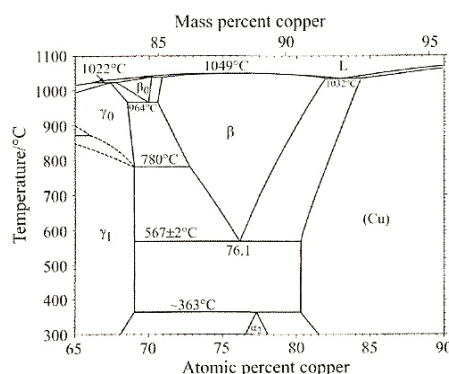


Figura 1. Diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al[1]

As ligas foram preparadas em um forno de indução INDUCTOTHERM sob atmosfera de argônio, usando material de partida com pureza em torno de 99,95% e cadinho de grafite. Dos tarugos obtidos foram cortados discos com cerca de 2,0 mm de espessura, que foram laminados até a deformação de 50%, para se obter pequenas placas quadradas, com cerca de 20 mm de lado e 1,0 mm de espessura. Essas amostras foram inicialmente submetidas a um recozimento prolongado durante 120 horas a 850°C para homogeneização. Em seguida as amostras foram recozidas e submetidas a têmpera a partir de 850°C, em água gelada. Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno EDG 3P com controlador de temperatura. As medidas de variação da microdureza com a temperatura e o tempo foram obtidas utilizando-se um microdurímetro digital BURHLER MICROMET 2003. As curvas DSC para as ligas estudadas foram obtidas utilizando-se um aparelho DSC 2910 da TA Instruments. Após o tratamento térmico as amostras foram polidas e atacadas com reagentes a base de crômio, para a caracterização das fases presentes e examinadas por microscopia eletrônica de varredura usando um aparelho Jeol JSM T330A. Os difratogramas de raios X foram obtidos usando um difratômetro Siemens D5000 4B, com radiação Cu K α para as amostras sólidas (não pulverizadas).

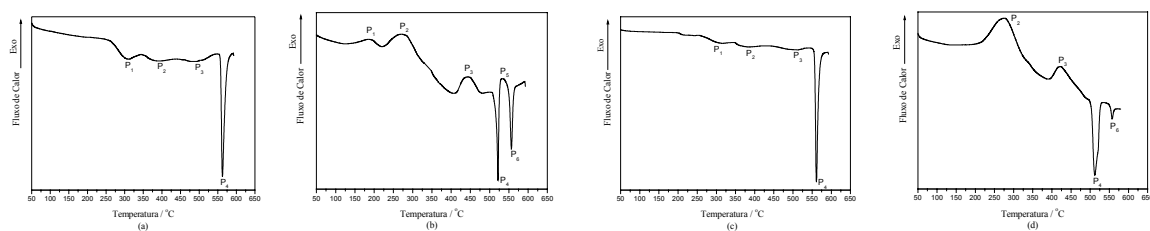


Figura 2. Curvas DSC obtida para as ligas: (a) Cu- 9%Al-2%Ag recozida, (b) Cu-9%Al-2%Ag submetida a têmpera, (c) Cu- 9%Al-12%Ag recozida, (d) Cu-9%Al-12%Ag submetida a têmpera. Todas as curvas foram obtidas com razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

As figuras 2-a e 2-c mostram as curvas DSC obtidas para as ligas Cu-9%Al-2%Ag e Cu-9%Al-12%Ag submetidas a um recozimento prolongado. Foram observados quatro picos endotérmicos: o pico P_1 , em torno de 300°C corresponde ao desordenamento da fase α_2 ; o pico P_2 , em 375°C , deve corresponder à dissolução dos precipitados de α_2 [2]; o pico P_3 , em torno de 500°C , é devido à transformação de fase β_1 para a fase β . A fase martensítica β_1' passa para a fase β_1 no mesmo intervalo de temperatura em que ocorre o processo de desordenamento da fase α_2 e em 500°C a transformação $\beta_1 \rightarrow \beta$ ocorre. O pico 4, em torno de 560°C está associado à transformação $\alpha + (\alpha + \gamma_1) \rightarrow (\alpha + \beta)$ [3,4]. Pode-se observar que o aumento na concentração de Ag não introduziu modificações consideráveis no comportamento térmico das ligas.

A figura 2-b mostra a curva DSC obtida para a liga Cu-9%Al-2%Ag submetida a têmpera a partir de 750°C . O pico P_1 , em torno de 180°C , está associado ao primeiro estágio do ordenamento da fase da fase α . P_2 , em torno de 280°C é atribuído ao ordenamento da fase martensítica $\beta' \rightarrow \beta_1'$. P_4 , em torno de 540°C , está relacionado à transformação $\beta_1 \rightarrow \beta$. A fase β_1 é produto do desordenamento da fase β_1' que ocorre em torno de 380°C . No mesmo intervalo de temperaturas que essa reação ocorre, uma parte da fase β_1 se decompõe em $(\alpha + \gamma_1)$, enquanto a parte remanescente dessa fase é transformada em β a partir de 540°C . O pico P_6 , em torno de 564°C , é atribuído à transição $\alpha + (\alpha + \gamma_1) \rightarrow \alpha + \beta$ [3, 5].

A figura 2-d mostra a curva DSC obtida para a liga Cu-9%Al-12%Ag submetida a têmpera a partir de 750°C . Nesta figura pode-se observar que o primeiro estágio de ordenamento da fase α não foi detectado. Os demais picos são os mesmos observados na figura 2-b. Pode-se observar também uma diminuição na intensidade do pico correspondente à reação $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \alpha + \beta$. Isso parece indicar que a presença de uma concentração mais elevada de Ag deve estar perturbando a reação de decomposição $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$.

As micrografias eletrônicas de varredura e os difratogramas de raios X obtidos confirmaram a discussão proposta para as curvas DSC.

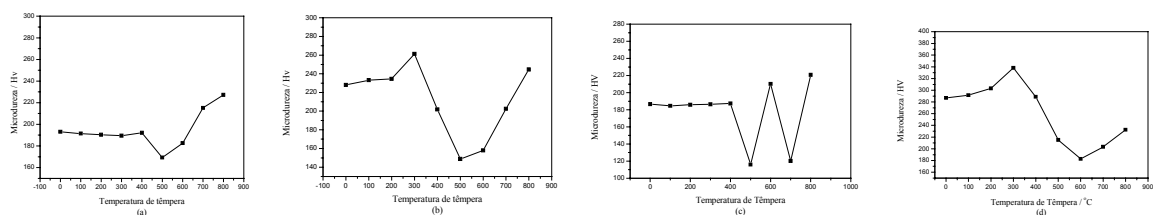


Figura 2. Gráficos da variação da microdureza em função da temperatura de têmpera: (a) liga Cu-9%Al-2%Ag recozida, (b) liga Cu-9%Al-2%Ag submetida a têmpera, (c) liga Cu-9%Al-12%Ag recozida e (d) liga Cu-9%Al-12%Ag submetida a têmpera.

A figura 2-a mostra o gráfico de variação da microdureza com a temperatura de têmpera para a liga Cu-9%Al-2%Ag, obtido para a amostra previamente recozida a 750°C . Neste gráfico observa-se que no intervalo entre a temperatura ambiente e 400°C a microdureza é praticamente constante. A partir de 400°C ocorre um decréscimo nos valores da microdureza, e um posterior aumento da dureza depois de 500°C . Os valores constantes da microdureza, no intervalo da temperatura ambiente até 400°C , devem estar associados à presença das fases $(\alpha_2 + \alpha)$ e o posterior decréscimo da variação da

microdureza a partir de 400°C deve ser devido à transformação $\alpha_2 + \alpha \rightarrow \alpha + \gamma_1$ e o aumento posterior dos valores da microdureza, a 500°C, deve ser devido à presença da fase martensítica β' [4], confirmando a discussão proposta para as curvas DSC.

Na figura 2-c mostra a curva da variação da microdureza com a temperatura de têmpera para a liga Cu-9%Al-12%Ag, submetida a um recozimento prolongado a 750°C. Nesta curva os valores de dureza permanecem constantes até em torno de 400°C. No intervalo de 400 a 500°C há uma diminuição no valor da microdureza. De 500 a 600°C ocorre um aumento desses valores, e no intervalo de 600 a 700°C a microdureza diminui; a partir de 700°C a microdureza volta a aumentar. Os valores da microdureza, no intervalo da temperatura ambiente até em torno de 400°C, devem estar associados à fase $(\alpha_2 + \alpha)$ na presença de precipitados de prata. O decréscimo da dureza no intervalo de 400 a 500°C deve ser devido à transformação $(\alpha_2 + \alpha) \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$, junto com dissolução de parte dos precipitados de prata e a dureza deve diminuir devido à presença de uma grande quantidade da fase α precipitada. O aumento da variação de microdureza observada no intervalo de 500 a 600°C é devido à transformação $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow (\alpha + \beta')$ [4] e a diminuição da dureza de 600 a 700°C deve estar relacionada ao aumento da fração relativa da fase α ; o posterior aumento do valor da microdureza está relacionado à formação da fase martensítica [6], confirmando a discussão proposta para as curvas DSC.

As figuras 2-b e 2-d mostram o gráfico de variação da microdureza com a temperatura de têmpera para as ligas Cu-9%Al-2%Ag (fig. 2-b) e Cu-9%Al-12%Ag (fig. 2-d) submetidas a têmpera a partir de 750°C. O ponto inicial destas curvas deve corresponder ao campo $(\alpha + \beta')$ com precipitados de Ag dissolvidos. Os valores da microdureza aumentam até em torno de 300°C, o que deve estar associado com os processos de ordenamento $\alpha \rightarrow \alpha_2$ e $\beta' \rightarrow \beta_1'$ junto com a precipitação da prata. Em 300°C ocorre o máximo da dureza das ligas, e a partir daí a microdureza diminui até 500°C. Esta diminuição deve estar associada ao desordenamento da fase α_2 e à transformação martensítica reversa $\beta_1' \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta$ junto com a reação de decomposição $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$ de parte da fase β_1 , além da precipitação da fase α , que precede a reação $(\alpha + \gamma_1) \rightarrow \beta$ [3,6,7]. O aumento nos valores da microdureza de 600 até 800°C está relacionado com a formação da fase martensítica β' a partir da fase β [6,7], confirmando a discussão proposta para as curvas DSC.

Os resultados obtidos indicaram que, para as ligas recozidas, a presença de Ag não altera a sequência de transformações de fase que ocorrem nas ligas Cu-9%Al-2%Ag e Cu-9%Al-12%Ag, enquanto para as ligas submetidas a têmpera foi possível observar a presença de um novo pico exotérmico relacionado à precipitação de Ag e uma perturbação na reação de decomposição $\beta_1 \rightarrow (\alpha + \gamma_1)$.

Referencias

- [1] J. L. Murray, Int. Met. Rev., 30 (1985) 788.
- [2] W. Gauding and H. Warlimont, Z. Metallk., 60 (1969) 488.
- [3] J. Kwarcia, J. Bojarski and H. Morawiec, J. Mat. Sci., 21 (1986) 788.
- [4] A. T. Adorno and R. A. G. Silva, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 73 (2003) 931.
- [5] A. T. Adorno, M. R. Guerreiro and A. V. Benedetti, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 65 (2001) 221.
- [6] A. T. Adorno, M. R. Guerreiro, A. V. Benedetti, Journal of Alloys and compounds 315 (2001) 150
- [7] A. T. Adorno, R. A. G. Silva, Journal of Alloys and compounds 375 (2004) 128.