

ALGUMAS REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO DE MARTENSITA (β_1)

DE CU-AL - UM ESTUDO MORFOLÓGICO

HÉLIO GOLDENSTEIN

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de "Mestre em Engenharia" (Engenharia Metalúrgica).

Orientador: Prof. Dr. IVAN GILBERTO SANDOVAL FALLEIROS

São Paulo 1978

AO JAIME E À LÉA
porque sempre torceram a favor

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Ivan G.S. Falleiros pela orientação e por ter me transmitido as preocupações que nortearam a elaboração deste trabalho.

Ao colega André Paulo Tschiptschin, parceiro de muitos trabalhos, pelas contribuições críticas e colaboração constante.

Ao Professor Renato Rocha Vieira pela discussão do texto final.

Ao Sr. Ayrton Mazzucato Leal pela preparação de corpos de prova metalográficos e participação na reprodução fotográfica.

Às Sras. Nair de Sá e Maria Helena Sudati pela colaboração na datilografia.

Ao Pedro e Lidia Goldenstein pelo trabalho de reprodução fotográfica.

À Marlene, companheira de todas as horas, pela ajuda em cada etapa deste trabalho.

Finalmente à FAPESP, pela Bolsa de Mestrado 19 Tec.Ind. 73/1026.

R E S U M O

Inicialmente descreve-se o Sistema Cu-Al e as fases que ocorrem do lado rico em cobre; em seguida faz-se uma revisão sobre as reações de decomposição da fase β de alta temperatura no resfriamento e sobre as reações de decomposição da martensita β_1 no revenido.

Faz-se também a revisão de alguns conceitos teóricos sobre interfaces e estabilidade das microestruturas.

Estudou-se, na parte experimental, a decomposição isotérmica (revenido) da martensita β_1 de duas ligas hipoeutetóides em temperaturas que correspondem aos campos $\alpha + \gamma_2$ (520°C) e $\alpha + \beta$ (650°C) do diagrama Cu-Al. Realizaram-se ainda experiências de solubilização no campo $\alpha + \beta$ a 576°C da estrutura $\alpha + \gamma_2$ obtida pelo revenido por 90 minutos a 520°C.

No revenido a 520°C da martensita β_1 de ambas as ligas observou-se inicialmente a precipitação de alotriomorfos de fase α em contornos de grão, a reversão parcial da martensita para fase β_1 , e transformação in situ da martensita em fase α supersaturada, que gradualmente passa a fase α de equilíbrio. Com tempos maiores, observou-se a decomposição da fase β_1 em γ_2 e α .

A fase α tem a forma de plaquetas que mantêm planos de hábito herdados da martensita. A fase γ_2 precipita como glóbulos que coalescem sem formar contornos de grão,

formando lamelas de interfaces lisas entre as plaquetas de α . A estrutura $\alpha + \gamma_2$ não coalesce nem esferoidiza para os tempos estudados, o que pode ser explicado pela existência de interfaces α / β_1 e α / γ_2 de baixa energia.

Para se estudar a existência de interfaces de baixa energia entre a fase α da transformação in situ e a fase β da reversão da martensita, realizou-se a decomposição da martensita no campo $\alpha + \beta$. Observou-se que a fase α resultante de transformação in situ mantém os planos de hábito da martensita; as plaquetas de fase α coalescem sem esferoidizar, mantendo interfaces retas com a fase β e os mesmos planos de hábito que a martensita obtida pelo resfriamento da fase β de reversão. Cada grão de β original dá origem a apenas um grão de β , com a mesma orientação cristalográfica. Para estudar a existência de interfaces de baixa energia entre as fases β_1 e γ_2 e de ambas com a fase α , realizou-se a solubilização no campo $\alpha + \beta$ da estrutura $\alpha + \gamma_2$ obtida por revenido.

Verificou-se que a fase β precipita no interior da fase γ_2 na forma de glóbulos, que depois crescem dissolvendo parcialmente a fase α . As interfaces α / β mantêm-se planas e as plaquetas de α mantêm os planos de hábito herdados da martensita. Cada antigo grão de β dá origem a um grão de β com a mesma orientação.

Discutiu-se os resultados sob o ponto de vista da relação entre as morfologia e a natureza das interfaces.

Concluiu-se que os resultados podem ser explica -

dos pela existência de interfaces α/β_1 , α/γ_2 e α/β de baixa energia em algumas direções e interfaces β_1/γ_2 e γ_2/β em todas as direções. Discutiu-se ainda a origem de relações de orientação entre os reticulados que correspondem a interfaces de baixa energia.

A B S T R A C T

The Cu-Al system, in the copper-rich side, is described. The reactions that occur during decomposition of the high temperature β phase, as well as the decomposition of the β'_1 martensite during tempering, are reviewed. Some theoretical concepts about interfaces and microstructural stability are also reviewed.

In the experimental part of this dissertation, the isothermal decomposition (tempering) of the β'_1 martensite is studied in two hypoeutectoid alloys, at temperatures in the $\alpha + \gamma_2$ field (520°C) and in the $\alpha + \beta$ field (650°C) of the Cu-Al equilibrium diagram. Experiments on the solubilization of the $\alpha + \gamma_2$ structure obtained by tempering, in the $\alpha + \beta$ field of the equilibrium diagram at 576°C, are also made.

During tempering at 520°C of the β'_1 martensite, for both alloys, it was initially observed the precipitation of α phase allotriomorphs in grain boundaries, the partial reversion of the martensite β'_1 to β_1 phase, and the transformation "in situ" of the martensite to supersaturated α phase, which gradually becomes equilibrium α phase. Later it was observed the decomposition of the β_1 phase to γ_2 and α phases. The "in situ" formed α phase is plate-like, and maintain the habit plane of the martensite. The γ_2 phase precipitates as globules, which coalesce without leaving grain boundaries, forming lamellas between α plates, with smooth interfaces. The $\alpha + \gamma_2$ structure neither coarsen nor spheroidizes for the studied periods of times. The results can be explained by the existence of low energy $\alpha | \beta_1$ and $\alpha | \gamma_2$ interfaces.

Experiments on the decomposition of the martensite in the $\alpha + \beta$ field were made to check the existence of low energy interfaces between the "in situ" transformed α phase and the β phase from the martensite reversion.

It was observed that the α phase plates maintain the martensite habit planes. The plates coarsen without spheroidizing, but maintaining straight interfaces with the β phase, and with the same habit plane of the martensite that results from the quenching of the β phase from the reversion. Each β grain originates only one new β grain, with the same crystallographic orientation.

Experiments on the solubilization in the $\alpha + \beta$ field of the $\alpha + \gamma_2$ structures obtained by tempering were made in order to study the existence of low energy interfaces between the β_1 and γ_2 phases, and between both and the α phase.

It was observed that the β phase precipitates inside the γ_2 as globules which later grow, dissolving partially the α phase. The $\alpha|\beta$ interfaces stay straight and the α plates maintain their habit planes. Each original β grain originates one new β grain with the same orientation.

The results were discussed by relating the morphologies to the nature of the interfaces.

It was concluded that the results could be explained by the existence of low energy $\alpha|\beta_1$, α/γ_2 and $\alpha|\beta$ interfaces on some directions, and β_1/γ_2 and γ_2/β interfaces in all directions. The origins of the lattices orientation relationships that gives low energy interfaces are discussed.

ÍNDICE GERAL

I - INTRODUÇÃO.....	1
1. Objetivos do trabalho.....	2
2. O sistema Cu-Al.....	3
a) O diagrama e as fases de equilíbrio.....	3
b) As fases metaestáveis.....	4
c) As transformações de fase do sistema Cu-Al.....	6
d) A transformação martensítica.....	9
3. O revenido da martensita de Cu-Al.....	12
3.1. Revisão histórica.....	12
3.2. As reações principais no revenido da martensita.....	16
a) A reversão da martensita.....	16
b) A transformação "in situ" da martensita.....	17
c) A precipitação de α e de γ_2	20
4. As interfaces e a estabilidade da microestrutura.....	22
4.1. Variação do potencial químico de um soluto em uma fase precipitada em função do raio de curvatura do precipitado.....	22
4.2. O efeito da anisotropia da energia de superfície.....	23
4.3. Origem da anisotropia de interface.....	24
4.4. Estrutura e mecanismo de migração das interfaces.....	26
4.5. Instabilidade diante de um campo de difusão.....	28
II - MATERIAL E MÉTODOS.....	30
1. Tratamentos térmicos.....	30

2. Técnica metalográfica.....	31
3. Seqüência dos tratamentos térmicos.....	31
III - RESULTADOS.....	33
1. Caracterização da martensita.....	33
2. Experiência I: o revenido a 520°C campo ($\alpha + \gamma_2$) das martensitas β'_1 das ligas A e B.....	33
3. Experiência II: decomposição isotérmica da martensita β'_1 da liga A no campo $\alpha + \beta$	41
4. Experiência III: solubilização no campo ($\alpha + \beta$) de estrutura ($\alpha + \gamma_2$) produto do revenido a 520°C da liga A.....	45
IV - DISCUSSÃO.....	51
1. A primeira etapa do revenido a 520°C da martensita β'_1	51
2. A transformação da martensita no aquecimento para o campo $\alpha + \beta$	55
3. A etapa final do revenido a 520°C.....	58
4. A solubilização no campo $\alpha + \beta$ a partir da estrutura $\alpha + \gamma_2$ obtida por revenido a 520°C.....	63
V - CONCLUSÕES.....	65
VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68

INTRODUÇÃO

Os efeitos da têmpera e revenido nos bronzes de alumínio têm sido estudados há muito tempo e utilizados para melhorar as propriedades mecânicas de ligas comerciais.

Alguns dos primeiros trabalhos, como o de Portevin em 1912 (1) já reconheciam que estes efeitos estavam relacionados com transformações do tipo martensítico, por ocasião da têmpera e precipitação fina, dirigida pela morfologia da martensita, por ocasião do revenido. Resultados análogos foram obtidos em ligas Cu-Sn por Grenet em 1911 (2) e Matsuda em 1926 (3).

Os primeiros trabalhos utilizaram medidas de propriedades mecânicas, principalmente dureza, e microscopia ótica, para acompanhar as reações.

A utilização de técnicas de difração de raios-X e, mais recentemente, a microscopia eletrônica de transmissão e a difração de elétrons em áreas selecionadas permitiu a identificação das fases obtidas na têmpera e revenido e da sequência de reações.

Os conhecimentos adquiridos com estas técnicas sofisticadas criaram a possibilidade de compreender melhor a metalografia ótica destas reações. De outro lado, o progresso da teoria permite uma interpretação moderna da morfologia das fases envolvidas nos processos de revenido das martensitas das ligas de cobre.

Neste capítulo, descreve-se inicialmente o sistema Cu-Al, e as fases que ocorrem do lado rico em cobre. Em seguida faz-se uma revisão sobre as reações de decomposição da fase β de alta temperatura no resfriamento, e sobre as reações de decomposição da martensita no revenido.

Numa segunda etapa faz-se a revisão de alguns conceitos teóricos sobre interfaces e estabilidade da microestrutura. Estes serão utilizados na discussão, como uma ferramenta para a interpretação das morfologias dos produtos das reações de revenido.

1. Objetivos do trabalho

O estudo da natureza das microestruturas resultantes de transformações de fase, encaminha-se em geral, por dois eixos principais: a relação entre os mecanismos de nucleação e crescimento e as morfologias observadas, e a relação entre os mecanismos e a cinética de precipitação.

Em particular, para a compreensão dos mecanismos de nucleação e crescimento é essencial o conhecimento da natureza dos locais de nucleação e das interfaces entre fases (4).

No presente trabalho objetiva-se estudar, através de metalografia ótica, a decomposição da martensita β'_1 do sistema Cu-Al, visando caracterizar morfologicamente as fases identificadas por trabalhos anteriores, bem como a sequência das reações.

Através do estudo morfológico, utilizando-se os conhecimentos acumulados sobre as relações entre a morfologia e os mecanismos de transformação (5), pode-se elaborar hipóteses sobre os locais de nucleação e a estrutura das interfaces das fases envolvidas. Além disto, o estudo da estabilidade das morfologias face a tratamentos por longos períodos (6) também pode fornecer indicações sobre a natureza das interfaces entre as fases. Resultados preliminares revelaram a formação de morfologias estáveis em relação à esferoidização. Pretende-se estudar este comportamento, relacionando a evolução da morfologia e os mecanismos das reações com as teorias sobre mobilidade e estabilidade de interfaces entre fases.

2. O sistema Cu-Al

a) O diagrama e as fases de equilíbrio

A Figura 1 mostra o diagrama de equilíbrio cobre-alumínio, do lado rico em cobre (7).

A fase β , estável a altas temperaturas, é uma fase cúbica de corpo centrado de tipo latão β . A fase α , cúbica de face centrada, é a solução sólida terminal do Cu, estável até 9,8%* em peso de Al, e a fase γ_2 cúbica complexa, com estrutura de latão γ , estável a partir de 15,6% Al. O diagrama apresenta um eutetóide com 11,8% de Al a 565°C correspondente a reação $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$. A temperaturas abaixo de 350°C existe ainda a fase α_2 , peritetóide.

* As percentagens em todo o texto serão dadas em peso.

b) As fases metaestáveis

A fase β super-resfriada sofre uma reação de ordenação $\beta \rightleftharpoons \beta_1$ a temperaturas abaixo de T_c , temperatura crítica de ordenação. A fase β_1 , ordenada, é cúbica de corpo centrado do tipo DO_3 e tem composição aproximada 12,4% em peso de Al, correspondente a Cu_3Al .

As fases β e β_1 super-resfriadas transformam-se, por uma transformação sem difusão em martensita, a temperaturas abaixo da temperatura M_s de início da transformação.

A temperatura M_s decresce com o aumento do teor de Al, coincidindo com a temperatura T_c para teores de Al em torno de 10,5%, como se vê na Figura 2.

Nas ligas com menos de 10,5% Al, a fase β (CCC) transforma-se martensiticamente numa fase β' de estrutura tetragonal. Em ligas com composição entre 10,5% Al e 13,0% Al a temperatura T_c é mais elevada que a M_s e a liga transforma-se parcialmente em fase ordenada β_1 antes da transformação martensítica para fase β'_1 , ortorrômbica e ordenada. Em ligas com mais do que 13,0% Al formam-se misturas de dois tipos de martensita, β'_1 e γ' onde γ' é uma martensita hexagonal compacta contendo grande quantidade de maclas.

A Tabela 1 resume as fases do sistema Cu-Al que serão citadas ao longo deste trabalho.

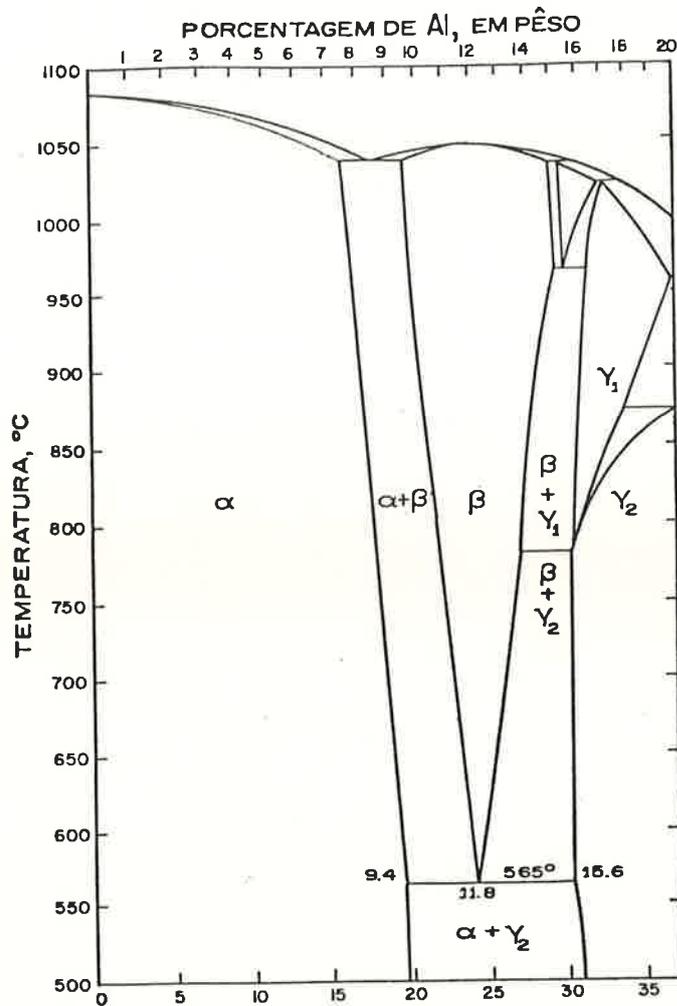


Fig. 1 - Diagrama de Equilíbrio Cu-Al, do lado rico em Cu, segundo (7)

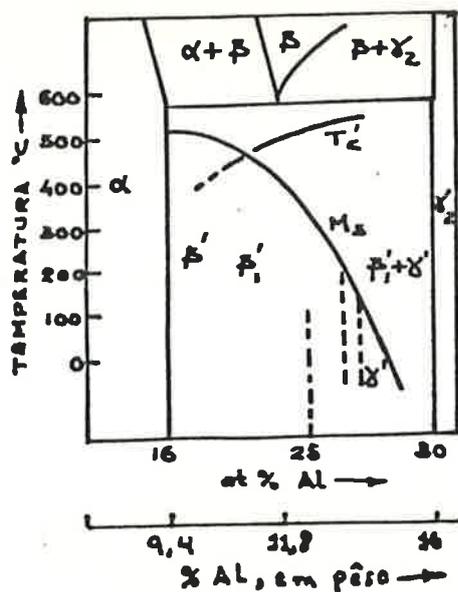


Fig. 2 - As linhas metaestáveis M_s e T_c no Diagrama de Equilíbrio, segundo (13)

Fase	Reticulado cristalino	Comentário
α	c.f.c	solução sólida terminal do Cu, estável
β	c.c.c	fase de Hume-Rothery estável
γ_2	c.c.c tipo latão γ	fase de Hume-Rothery estável
β'	tetragonal compacta	metaestável martensítica desordenada
β'_1	ortorrômbica	metaestável, martensítica ordenada
β_1	c.c.c ordenada do tipo DO_3	metaestável, ordenada

c) As transformações de fase do sistema Cu-Al

Na composição eutetóide (11,8% Al), com pequenos super-resfriamentos a fase β transforma-se num eutetóide $\alpha+\gamma_2$ de morfologia lamelar ou granular (8). Com super-resfriamentos maiores ocorre reação do tipo bainítico e temperando-se a partir do campo β inibem-se as transformações por difusão e obtém-se martensita. A ordenação não pode ser evitada por resfriamento brusco e, por sua vez, β_1 ordenado transforma-se em martensita.

Nas ligas hipoeutetóides a fase α precipita-se logo ao resfriar abaixo da linha $\alpha/\alpha+\beta$ na forma de alotriomorfos de contorno de grão e de agulhas de Widmanstätten. A temperaturas abaixo da eutetóide da fase β restante transforma-se em eutetóide $\alpha+\gamma_2$. Com grandes super-resfriamentos a fase α forma-se como placas que nucleiam por um mecanismo martensítico e crescem por difusão (9); esta é a razão da classificação como reação bainítica.

Nas ligas hipereutetóides precipita-se a fase proeutetóide γ_2 na forma de cristais alotriomorfos, em contornos de grão, e precipitados intragranulares dendríticos ou em forma de roseta (10, 11). Em temperaturas abaixo da eutetóide a fase β restante transforma-se em eutetóide $\alpha+\gamma_2$.

A reação de ordenação $\beta \rightarrow \beta_1$ ocorre a temperaturas crescentes para teores crescentes de Al, até 12,4% em tratamentos isotérmicos. A reação de ordenação dá-se por nucleação e crescimento de domínios ordenados em uma matriz desordenada (12). A reação é rápida e não pode ser suprimida pela têmpera (13), com velocidades crescentes de têmpera diminui o tamanho dos domínios.

A Figura 3 apresenta o diagrama de equilíbrio metaestável (14), o equilíbrio entre β e β_1 pode ser alcançado em menos de 100s em tratamentos isotérmicos (8). Em ligas hipoeutetóides, a precipitação de fase α pode ocorrer associada à reação de ordenação, ($\beta \rightleftharpoons \alpha + \beta_1$) havendo a formação de fase β_1 a temperaturas acima da linha $\beta/\beta+\beta_1$ do diagrama metaestável (Figura 3).

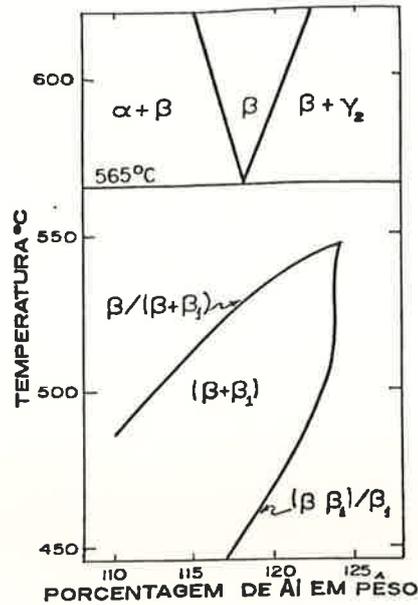


Fig. 3 - Diagrama de Equilíbrio com o campo metaestável $(\beta + \beta)$ segundo Thomas (14)

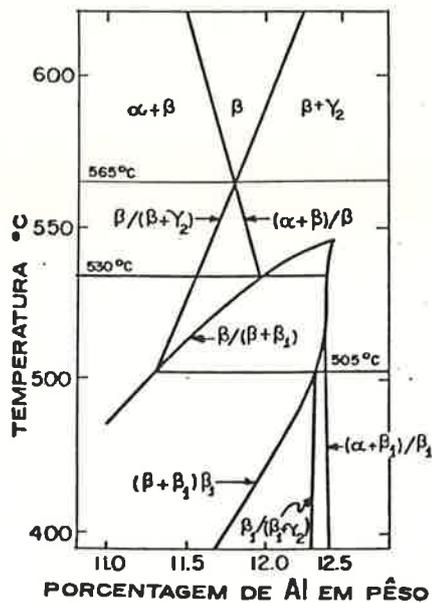


Fig. 4 - Diagrama de Equilíbrio com linhas correspondentes aos diversos Equilíbrios metaestáveis segundo Thomas (14)

Por outro lado, em ligas hipereutetóides, a fase β_1 transforma-se em $\gamma_2 + \beta$ e posteriormente, no resfriamento ocorre a reação $\beta + \gamma_2 \rightleftharpoons \beta_1$; resultando num halo de β_1 em volta da fase γ_2 .

Diversos pesquisadores (14, 15, 16) observaram que as reações $\beta \rightleftharpoons \alpha + \beta_1$, que ocorre em temperaturas inferiores a 530°C , e $\gamma_2 + \beta \rightleftharpoons \beta_1$ que ocorre abaixo de 505°C , podem ser incluídas em um diagrama metaestável (Figura 4). Adolar (17), mostrou que o eutetóide $\alpha + \gamma_2$ pode crescer tanto em contato com a fase ordenada β_1 como a fase desordenada β , mesmo em temperaturas menores que 505°C .

d) A transformação martensítica

O resfriamento rápido (têmpera) da fase β em geral dá origem a martensita. No entanto, com teores de Al muito baixos, próximas ao limite de solubilidade da fase α (~ 9,5% Al), ocorre precipitação de fase α através de reação massiva (18).

As estruturas cristalográficas de β' , β'_1 e γ' , historicamente foram objeto de controvérsias. A estrutura de β'_1 por exemplo, foi descrita como h.c distorcido (19), monoclinica ou triclinica (20), c.f.c distorcida (21), c.f.c com falhas de empilhamento (13) e ortorrômbica (22).

Aceita-se atualmente (23) que as martensitas do tipo β (β' , β'_1) resultam de uma transição de tipo c.c.c \rightarrow c.f.c, acompanhada de uma mudança na sequência de empilhamento dos

planos compactos, dando estruturas do tipo c.f.c ou estruturas ortorrômbicas. Assim a estrutura cristalina de β'_1 é ortorrômbica com 18 planos compactos na célula unitária (22) mantendo-se a ordenação da fase β_1 . Esta estrutura pode ser obtida através de uma transformação c.c.c \rightarrow c.f.c, acompanhada pela passagem de uma discordância parcial $a/6 |11\bar{2}|$ a cada 3 planos compactos, dando uma estrutura compacta com a sequência de empilhamento ABCBCACAB ou estrutura "3R". A transformação c.c.c \rightarrow c.f.c corresponderia à deformação homogênea, e a passagem das discordâncias parciais à deformação com reticulado invariante.

A martensita β' é uma estrutura c.f.c não ordenada, com falhas de empilhamento dando uma sequência de empilhamento ABCBCACABAB ou "11 H" (23).

A martensita γ' é h.c com a deformação com reticulado invariante dada por maclação periódica, e não por escorregamento (23). Swann (24), extrapola a energia de falha de empilhamento* para a fase α metaestável com composições no campo $\alpha+\gamma_2$ mostrando que esta cai a zero na composição em que se inicia a formação de γ' e sugere que a fase h.c pode ser formada a partir da c.f.c por um defeito de empilhamento a cada 2 planos compactos.

Tas. Delaey e Deruyterre (25) calcularam que cada grão de β pode dar origem a 24 diferentes orientações ou variantes martensíticas. Observando a microestrutura martensítica β'_1 obtida em monocristais de β verificaram que esta é composta de até seis diferentes grupos, cada qual contendo

* Energia de falha de empilhamento = E.F.E.

plaquetas de quatro diferentes variantes de orientação. Este último fato seria devido ao acoplamento mecânico entre as plaquetas de algumas variantes, de tal forma que as mudanças de forma macroscópicas de plaquetas vizinhas anulem-se aproximadamente. Esta explicação é confirmada pela observação do tipo de interfaces entre plaquetas: predominam interfaces que correspondem a mudança de forma de mesma direção e sentido contrário nas respectivas plaquetas.

3. O Revenido da Martensita de Cu-Al

3.1. Revisão histórica

Os trabalhos mais antigos sobre o revenido da martensita de Cu-Al preocupam-se com o endurecimento resultante deste tratamento térmico, e com a modificação da microestrutura associada ao endurecimento. O precursor destes trabalhos foi Portevin (1) que em 1912 já caracterizava o produto da têmpera como martensítico e observava que os produtos do revenido mantinham a morfologia da martensita.

Posteriormente, encontra-se na literatura inúmeros trabalhos em que o revenido da martensita de bronzes de alumínio binários e complexos foi estudado através de dureza, microdureza, métodos dilatométricos e principalmente metalografia ótica. (1) (3) (26) (27) (28) (29) (30) (31) e (32)

Esta etapa culminou com o trabalho de Cope (33) / que caracterizou metalograficamente 5 ligas de 10,3% a 12,3%Al em tratamentos isotérmicos após a têmpera, levantando as curvas T.T.T. para a decomposição da martensita (Fig.5)

Segundo Cope, nas ligas de 10,3% a 11,8% Al revenidas a altas temperaturas ($T > 475^{\circ}\text{C}$) a estrutura final é de $\alpha + \gamma_2$, com α na forma das plaquetas originais de martensita e γ_2 entre elas. Com 10,3% há transformação total de β' em α supersaturada de Al, do qual forma-se β_1 antes de decompor-se em ($\alpha + \gamma_2$). Com 11,2%Al a 11,8%Al, a fase α separa-se

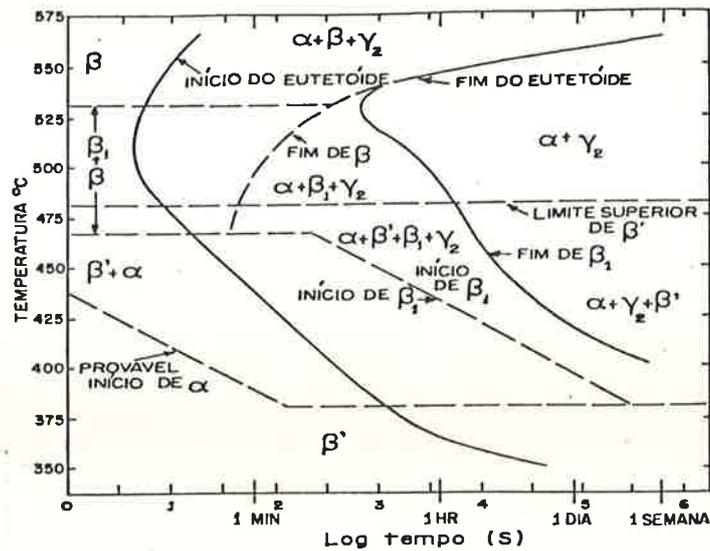


Fig.5 - Curva T.T.T. para o revenido da martensita de Cu 11,8%Al segundo Cope (33)

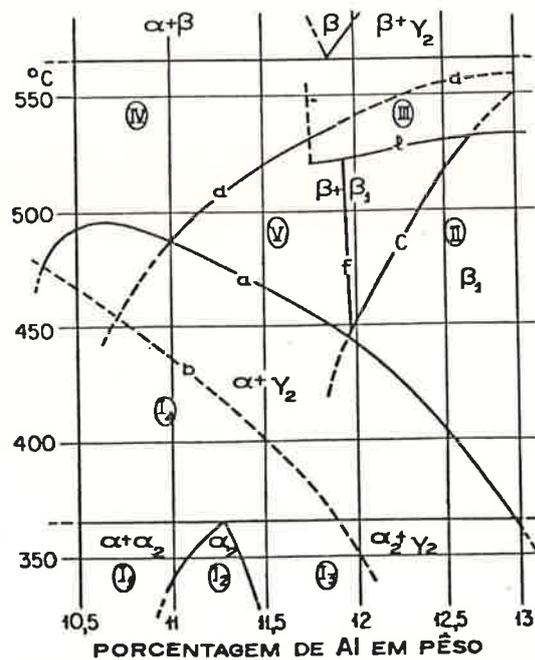


Fig.6 - Diagrama de equilíbrio dividido em 5 regiões de acordo com os mecanismos com que se dá o revenido da martensita, segundo Delaey e Leféver (35)

ao longo dos planos de hábito martensíticos, e o enriquecimento resultante de β' em Al causa a formação isotérmica de β_1 . A transformação reversa também ocorre, isto é, a formação de β_1 a partir de β' , o qual finalmente se transforma em α por empobrecimento de Al. Ambos, β' e β_1 , se decompõem para formar $\alpha + \gamma_2$ simultaneamente, sendo que $\alpha + \gamma_2$ formado a partir de β_1 tem morfologia lamelar sob condições favoráveis. A temperaturas baixas, com longos períodos, aparece a fase descoberta por West e Thomas (34) e que nos diagramas mais recentes é indicada pela fase peritética α_2 .

Mais recentemente, grande número de trabalhos foi realizado utilizando microscopia eletrônica de transmissão, difração de Raio X, difração de elétrons em área selecionada e outras técnicas sofisticadas.

Delaey e Lefever, em 1975, realizaram um trabalho (35) em que, utilizando microscopia eletrônica e difração de Raio X, caracterizaram a seqüência de reações no revenido das martensitas de ligas binárias Cu-Al de 10,0%Al a 13,5%Al, unificando os resultados anteriores da literatura.

Delaey e Lefever definiram cinco campos de temperaturas e composições, relacionando-as com as linhas do diagrama metaestável e com diferentes seqüências de reações de revenido em cada campo (Fig.6).

Para os dois campos de interesse neste trabalho, campos IV e V, Delaey e Lefever caracterizaram a ocorrência das seguintes reações:

- 1) Precipitação proeutetóide de fase α , simbolizada como (α)
- 2) Reversão da martensita $\beta'_1 \rightleftharpoons \beta_1$
- 3) Formação de martensita estabilizada rica em Cu, na região não revertida, simbolizada por β'_1
- 4) Formação da fase α supersaturada, simbolizada por α^+ , a partir da martensita por uma transformação in situ.
- 5) Decomposição eutetóide da martensita, dando $\alpha + \gamma_2$ lamelar, simbolizada por $(\alpha + \gamma_2)_p$.
- 6) Precipitação proeutetóide de γ_2

Trabalhos recentes (23) têm estudado as martensitas das ligas de Cu (Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Zn-Ga, Cu-Sn, etc.) de uma forma unificada, devido às semelhanças existentes entre as fases β e entre as martensitas destas ligas, respectivamente. Devido a esta semelhança, ao se discutir neste capítulo as principais reações do revenido de martensitas/Cu-Al, são utilizados exemplos de reações análogas em outros sistemas.

O interesse atual na decomposição e revenido das martensitas do tipo β'_1 , (com falhas de empilhamento) deve-se à descoberta dos fenômenos de pseudo-elasticidade e efeito de memória, associados a estas martensitas (53). As reações de revenido causam a degeneração das propriedades associadas a estes fenômenos.

3.2. As reações principais no revenido da martensita

a) A Reversão da Martensita

A maioria das martensitas formadas no resfriamento reverte à fase matriz no aquecimento.

A temperatura em que se inicia a reversão da martensita é chamada de A_s (Austenite start), por analogia / com a temperatura M_s . Quando a temperatura A_s é mais baixa do que a temperatura M_s , a transformação martensítica pode ter caráter termoelástico, isto é, para cada temperatura existe um equilíbrio entre a tensão elástica associada a transformação e o potencial termodinâmico para a reação (36). Quando a temperatura A_s é elevada, reações de decomposição envolvendo difusão competem com a reversão / martensítica para a fase matriz.

Nas ligas Cu-Al a reação martensítica inversa / foi observada por Gridnev, Kurdjumov e Miretzky citados / por Klier e Grinko(10) antes de 1940. Mais recentemente foi observada através de microscopia eletrônica por Nishiyama e Kajiwara (37).

Nishiyama e Kajiwara (37) ao aquecerem lâminas finas de martensita β'_1 de Cu 11.9% Al, no estágio quente do microscópio eletrônico de transmissão, observaram o aparecimento de plaquetas finas de β_1 a temperaturas de 400 °C. A temperatura de início da reversão, temperatura A_s , era dependente da espessura da lâmina; lâminas mais finas / transformaram-se em temperaturas mais elevadas. A maioria

dos cristais de β_1 nuclearam no interior da plaqueta de martensita e cresceram retos e paralelos, continuamente, até alcançarem o contorno entre plaquetas de martensita β'_1 quando começaram a alargar-se e fundiram-se em um só cristal. Os autores estudaram as orientações relativas de β'_1 e β_1 chegando a conclusão que as plaquetas de β_1 tem em relação a β'_1 : $(110)_{\beta_1} // (12\bar{8})_{\beta'_1}$, $|111|_{\beta_1} // |210|_{\beta'_1}$, ora, $(12\bar{8})_{\beta'_1}$ é um plano comum a diversas variantes martensíticas em um mesmo antigo cristal de β . Delaey e Deruyttere mostraram (25) ainda que o plano $(12\bar{8})$, freqüentemente corresponde a uma interface entre plaquetas em um grupo auto acomodado.

Nishiyama e Kajiwara também verificaram a frequência de interfaces $(12\bar{8})$ entre plaquetas de martensita, e propuseram que, como este plano é paralelo ao plano $(110)_{\beta_1}$ do cristal de β_1 , esta seja uma interface coerente $\beta'_1 | \beta_1$ durante a transformação martensítica.

b) A transformação "In situ" da martensita

Como as estruturas martensíticas de tipo β tem reticulados muito parecidos com c.f.c., um modo de transição para a fase α é através de uma transformação homogênea do reticulado, gradual e sem nucleação, análoga a um processo de recuperação.

A primeira referência a esta reação é de Govila, (38) que estudou o revenido da martensita β'' de CuZnGa utilizando raio X. Ele observou que durante o revenido, os traços de difração de raio X da martensita mudavam continuamente.

te, algumas linhas diminuindo de intensidade e mudando de posição gradualmente com o tempo e a temperatura, até obter um espectro análogo ao da mistura de equilíbrio $\alpha + \gamma_1$, obtido pelo recozimento.

Delaey e Warlimont (39) observaram por microscopia eletrônica de transmissão o revenido de martensita de Cu-Zn-Ga, verificando que a transformação *in situ* se dá pela contração térmica dos defeitos de empilhamento estruturais da martensita, produzindo discordâncias unitárias em um reticulado c.f.c.

Uma transformação *in situ* análoga foi caracterizada como uma das etapas da formação de plaquetas de bainita α' em fase β de Cu-Al super-resfriada abaixo de 400°C (40), e da bainita α_1 em fase β de Cu-Zn super-resfriada.

Garwood (41) em 1954 já observava que para curtos tempos de reação, a figura de difração de raio X das plaquetas de α_1 apresentava linhas correspondentes à estrutura c.f.c. mas com um número extra de reflexões que desapareciam após algum tempo de tratamento isotérmico. Flewitt e Towner (42) e Wagner e Helion (43) sugeriram que estas reflexões extras seriam decorrentes de falhas de empilhamento produzidas durante a transformação, pelo componente do cisalhamento heterogêneo de uma transformação martensítica, que seria a primeira etapa da transformação bainítica. Hornbogen e Warlimont (44) e Cornelis e Wayman (45) ⁽⁴⁶⁾ mostraram que a transformação bainítica de latão β para α_1 dá-se isotermicamente, pela forma-

ção de uma plaqueta através de cisalhamento invariante do reticulado, como no caso de uma transformação martensítica, sem mudança de composição, dando uma estrutura de tipo 3R (empilhamento ABCBCACAB) e a transformação continua posteriormente pela difusão de Zn da plaqueta recém formada para a matriz e recozimento (recuperação) das falhas de empilhamento, até a obtenção da fase α de equilíbrio.

Nas ligas binárias de Cu-Al, Lefever e Delaey (47) e Duval e Hayman (48) estudando o revenido a baixas temperaturas, (por 5 a 10 horas) verificaram o aparecimento de novos contornos de anti-fase ("anti-phase boundary") na martensita, formando uma estrutura com superreticulado de longo período (LPS) e mantendo a estrutura martensítica. Esta fase com estrutura 3R - LPS é metaestável; revenindo martensita com a composição no campo α_2 (11.3% Al) por aproximadamente um mês, esta fase dá origem a fase α e α_2 , com a aniquilação de falhas de empilhamento e dando origem a uma estrutura 1R (ABC) com LPS. As discordâncias unitárias criadas com a reação das discordâncias parciais da mantensita formam estrutura celular e subcontornos.

No revenido a alta temperatura, Cope já havia observado transformação gradual de β' em α por difusão de Al, e Delaey/Lefever (35) haviam observado esta reação por microscopia eletrônica de transmissão e por microscopia ótica. No entanto, Nishiyama e Kajiwara (37) no único trabalho em que se utilizou observação direta do revenido de lâminas finas de martensita Cu 11,9%Al, através de um microscópio eletrônico de transmissão munido de câmara quente, não observaram modificação nas falhas de empilhamento, mesmo no aquecimento

a temperaturas elevadas (500°C). Esta estabilidade pode estar relacionada com o fato de, pelas microestruturas apresentadas, as falhas de empilhamento atravessarem a lâmina fina de lado a lado, e não se observar a presença das discordâncias parciais que deveriam estar associadas às falhas de empilhamento. O fato de as lâminas mais finas (as quais devem ter suas tensões elásticas mais relaxadas) terem temperatura As de reversão / mais elevada, confirma que deva estar ocorrendo relaxação das tensões na preparação das lâminas finas.

Swann (49) apresenta evidências de que a E.F.E. na fase α das ligas Cu-Al aumenta com o aquecimento acima de 350°C , o que poderia justificar a recuperação destes defeitos.

Uma outra forma de martensita β_1' transformar-se em uma estrutura c.f.c. (fase α) sem nucleação, é por deformação plástica. Delaey e Deruyttere (54) e (55) deformando por tração, corpos de prova de martensita Cu-Al formados a partir de um monocristal de β com orientação $(12\bar{8})//$ ao eixo de tração, obtiveram uma fase de cor rosada, com estrutura c.f.c.

c) A precipitação de α e de γ_2

Cope (33) observou no revenido das ligas de composição hipo e eutetóide, precipitação de α , e a formação de β_1 antes da precipitação de γ_2 . Em todas as microestruturas observadas na literatura, a mistura $\alpha + \gamma_2$ produzida no revenido somente se apresenta lamelar quando associada a algum contorno de grão, embora nenhum autor faça referência a isso. Em ligas com 12,9%Al, Cope observou estruturas contendo glóbulos

de γ_2 com um halo de β , em uma matriz de $\beta + \beta_1$, o que sugere a reação $\beta_1 \rightarrow \beta$ seguida de $\beta_1 \rightarrow \gamma_2 + \beta$. Estas reações sugerem que se pode utilizar os conhecimentos sobre a decomposição da fase β super-resfriada para a compreensão das precipitações de α e de γ_2 no revenido da martensita. Assim esta / última reação é semelhante às reações encontradas por West e Thomas (14) (34) na decomposição isotérmica de β e por Moon e Garwood (9) no resfriamento contínuo de fase β e é explicável pela diferença de composição entre β e β_1 ; β_1 é aproximadamente CuAl_3 estequiométrico, com 12,4%Al. Em ligas com menos de 12,4%Al formam-se domínios de CuAl_3 (β_1) ricos em Al e regiões de β , empobrecidos de Al. Na formação de γ_2 proeutetóide a região em volta do glóbulo de γ_2 reverte de $\beta_1 \rightarrow \beta$

Jerath e Mack (50) discutindo o trabalho de Cope, sugeriram que a fase γ_2 no revenido acima da temperatura M_s se forma próxima a uma fase metaestável de cor rosa, que seria supersaturada em Al. Cope (50) rejeitou esta explicação, afirmando que a fase γ_2 forma-se a partir da fase β_1 . Delaey e Léfèver (35) unificaram ambos os resultados, mostrando que a fase rosa é a fase α supersaturada em alumínio formada in situ. A fase γ_2 deve-se formar a partir da fase rosa ou de β_1 adjacente à fase rosa.

Todos os trabalhos consultados na literatura confirmam a precipitação de fase α . Os trabalhos mais completos (33), (35), (23) distinguem fase α produzida por transformação in situ (estudada na seção anterior) da martensita de / fase α obtido por nucleação e crescimento. Diversos pesquisadores observaram a precipitação de eutetóide ($\alpha + \gamma_2$), lamelar

ou granular. Nas microestruturas apresentadas a precipitação eutetóide está sempre associada a um antigo contorno de β .

4. As Interfaces e a Estabilidade da Microestrutura

Pode-se associar a uma interface entre dois cristais (da mesma fase ou de fases diferentes) uma energia livre de superfície γ . Esta energia livre pode ser definida como a variação na energia livre do sistema, por unidade de área de interface, quando é criada uma interface por algum processo virtual (71).

4.1. Variação do potencial químico de um soluto em uma fase precipitada em função do raio de curvatura do precipitado

Quando uma fase precipitada apresenta uma dispersão de tamanhos entre precipitados, existe uma diferença na energia livre por átomo, devido à relação entre quantidade / de área de superfície e volume, em precipitados com tamanhos diferentes. Esta diferença na energia livre traduz-se em uma variação do potencial químico de soluto na fase precipitada em equilíbrio com a matriz.

A diferença do potencial químico leva a diferente solubilidade e tem dois efeitos importantes para este trabalho: em primeiro lugar, um precipitado que, por razões cinéticas tenha diferentes raios de curvatura (lamela, bastão, elipsóide) e γ isotrópico, terá átomos com potencial químico di-

ferente em regiões com diferentes raios de curvatura, e haverá um fluxo de difusão das regiões com menor raio para as regiões com maior raio, até o precipitado ter o mesmo raio de curvatura em todas as direções; esta é a razão para esferoidização de um precipitado isolado. Pela mesma causa, em uma dispersão de precipitados com tamanhos diferentes, os precipitados maiores crescem à custa dos menores, levando ao coalescimento ou crescimento competitivo (56)

4.2. O efeito da anisotropia da energia de superfície

Quando a energia de superfície γ da interface entre um precipitado e a matriz é isotrópica, o precipitado tende a ter o mesmo raio de curvatura em todas as direções.

Quando γ varia com a direção, o raio de curvatura deve tender a variar ponto por ponto. A forma que fornece o menor valor para a energia de superfície total ($G_s = \int \gamma \partial A$) é chamada de Forma de Equilíbrio do cristal. Para se obter a forma de Equilíbrio, segundo Wulff (57), constrói-se o diagrama polar das energias de superfície (*) em função da orientação do contorno (" γ plot"), e traça-se o plano normal ao vetor $\vec{\gamma}$ em cada ponto do diagrama.

A Forma de Equilíbrio será semelhante a figura que tem por contorno todas as partes dos planos que podem ser alcançados a partir da origem, sem cruzar nenhum outro plano (58). Em outras palavras, para um cristal que possui um centro de simetria, a distância normal de um elemento de superfície do cristal de equilíbrio ao centro de simetria é proporcional à energia livre específica do elemento de super-

(*) Nota: adotou-se como tradução para (" γ plot"), diagrama polar das energias de superfície, que neste trabalho será chamado de "DPES".

fície (59)

Por definição, forma de equilíbrio é aquela em que o cristal apresenta o mesmo potencial químico de soluto em qualquer ponto da interface.

Verifica-se na literatura um grande número de casos em que precipitados mantêm a forma durante o coalescimento, não ocorrendo esferoidização. Em particular observou-se / manutenção da forma após tratamentos prolongados na temperatura de precipitação de: precipitados de Ag_2Al em Al (60); de cobre em uma matriz de α ferro (61); de fase θ em Al4%Cu (62); em agulhas de ferrita Fe 0,29%C (5); em plaquetas de γ em matriz ferrítica de Fe-Si-C (63); de precipitados de fase α em matriz β de Ti 7%Mo⁽⁵⁾ e em agulhas de α em Cu 40%Zn (64).

4.3. Origem da anisotropia de interface

Quando se tem um cristal de uma segunda fase imersa em uma matriz cristalina com reticulados cristalinos diferentes, existem orientações relativas entre os reticulados em que certas direções apresentam melhor ajuste. Para cada orientação relativa entre os reticulados, tem-se um diagrama polar das energias de superfície diferente, e em certas orientações relativas o D.P.E.S. apresenta mínimos ou cúspides mais pronunciados. Isto é claro, por exemplo, para precipitados com / reticulados do mesmo tipo da matriz e pequeno desajuste, como as fases α e β do Cu-Zn. Então, se os reticulados tem uma orientação relativa favorável, (no caso, planos de mesmo índice paralelos entre si, pois os reticulados são do mesmo tipo) as

interfaces serão de baixa energia, em qualquer direção, ao passo que se os reticulados tem orientação desfavorável, as interfaces serão relativamente de alta energia. No caso de diferentes tipos de reticulados, mesmo quando os reticulados estiverem orientados favoravelmente, apenas algumas direções de interface terão baixa energia (correspondentes aos cúspides do D.P.E.S.).

Em transformações em que ocorrem uma mudança do reticulado cristalino e uma mudança de composição, é necessário uma etapa de nucleação. A principal barreira para a nucleação de uma nova fase em uma matriz supersaturada é a energia da superfície que deve ser criada. Gibbs (1873) já propunha que o núcleo devesse ter a forma de equilíbrio, de modo a minimizar a energia livre de formação ΔG^* , do núcleo crítico e obter a maior velocidade de nucleação possível. Assim, prevê-se que o reticulado do núcleo, em geral, tem relações de orientação / com o da matriz de forma a tornar mínima a energia total de interface precipitado/matriz. Em alguns casos o desajuste entre reticulado do núcleo e da matriz pode ser tão grande que não se encontre relação de orientação que leve a baixa energia de interface. Por outro lado, o crescimento pode levar a mudança na natureza das interfaces, especialmente a ruptura da coerência. Em outros casos a única maneira de destruir a relação de orientação e criar interfaces incoerentes é através de deformação e recristalização da matriz ou do precipitado (64) como no caso do Cu-Zn $\alpha|\beta$.

As evidências experimentais existentes hoje, indicam que grande parte dos precipitados formam-se com interfa-

ces coerentes ou semicoerentes. As interfaces semicoerentes são formadas por regiões coerentes, deformadas elasticamente, separadas por regiões de desajuste formadas por discordâncias (65)

As discordâncias de interface estão arranjadas com estruturas complexas que correspondem às configurações de mínima energia que compensam o desajuste dos reticulados, ou correspondem à estrutura de discordâncias do reticulado que é cineticamente favorecida. (4)

4 . 4. Estrutura e Mecanismo de Migração das Interfaces

O exemplo mais corriqueiro de interfaces coerentes são as interfaces retas de maclas de recozimento em que os reticulados ajustam-se perfeitamente, isto é, planos e direções correspondentes dos dois reticulados apresentam uma continuidade através da interface, embora mudem de direção. Entre reticulados diferentes podem existir planos em que os reticulados se ajustem; por exemplo, os planos octaédricos e basais dos reticulados c.f.c e h.c respectivamente. Quando as distâncias interatômicas são muito próximas o desajuste é muito pequeno, e as duas fases podem ser forçadas elasticamente a serem coerentes através de uma interface plana. Interfaces coerentes podem existir apenas durante a nucleação ou no início do crescimento de um precipitado, pois a tensão elástica aumenta com o tamanho do precipitado, até romper a coerência. (66)

Uma interface semicoerente, de discordâncias, leva a uma séria dificuldade de crescimento pois as discordâncias da interface em geral tem o vetor de Burgers na interface e

não podem mover-se por escorregamento sem sair do plano da interface. Além disto, freqüentemente a movimentação da interface correspondente à transformação de fase necessita uma mudança na seqüência de empilhamento dos planos compactos (4).

Portanto, a movimentação de uma interface semicoerente ou coerente na sua direção normal exige movimentos coordenados de átomos, seja pela necessidade de ascensão das discordâncias da interface ao mesmo tempo, seja pela mudança da seqüência de empilhamento, a qual exigiria que todos os átomos do plano compacto próximo à interface ocupassem temporariamente posições intersticiais.

Por estes motivos estas interfaces deveriam ter mobilidade muito baixa na direção normal a elas mesmas. No entanto elas podem movimentar-se por um mecanismo de degraus ("ledges") que se movimentam em uma direção paralela a interface. Segundo esta hipótese, as faces planas da interface tem uma estrutura de discordâncias ou são coerentes, e portanto imóveis, e periodicamente a interface apresenta degraus cujas faces (normais a interface) são suficientemente desordenadas para permitir a transferência de átomos sem dificuldade. A interface avança pela movimentação de degraus na direção normal ao crescimento das interfaces. (4)

As transformações martensíticas são um caso particular de transformação de fase em que as interfaces são semicoerentes e altamente móveis. As teorias formais para a Cristalografia das martensitas levam ao conceito da interface martensita-matriz como um arranjo móvel de discordâncias, cujo movimento produz o cisalhamento da deformação com reticulado invariante (67)

Se a interface for formada por discordâncias será móvel apenas se as discordâncias forem hélice puras, ou sendo mistas, se tiverem um vetor de Burgers que não esteja na interface.

4.5. Instabilidade diante de um campo de difusão

Diversos autores mostraram (68) que em uma reação de precipitação que envolva difusão em uma das fases, quando se toma por hipótese a existência de equilíbrio na interface entre as fases, qualquer protuberância na interface terá um gradiente de concentração maior à sua frente, crescendo com velocidade maior que a da interface plana (69). Portanto a interface será instável em relação a pontas ou placas se propagando rapidamente para dentro da fase supersaturada.

Quando há anisotropia de energia de interface, se a orientação da interface corresponde a uma cúspide na DPES a formação de uma protuberância na interface cria uma componente de torque na energia livre da superfície $\frac{\partial \gamma}{\partial \theta}$, normal à superfície, o qual tende a tornar reta a interface. Neste caso surge uma barreira de ativação para a formação de uma protuberância instável, a qual tem que ser maior do que um tamanho crítico.

Esta instabilidade das interfaces durante o crescimento, deveria levar à predominância da morfologia dendrítica, a exemplo da solidificação.

No entanto, morfologias dendríticas na precipita -

ção no estado sólido, são muito raras, sendo encontradas praticamente só em certas reações de ordenação, na precipitação da fase γ em latão β (70) e na precipitação da fase γ_2 em cobre-alumínio β .

Na maioria das reações no estado sólido as interfaces raramente apresentam instabilidade de crescimento, tomando a forma de agulhas ou plaquetas laterais apenas para algumas relações de orientação particulares (Estrutura de / Widmanstätten) (69)

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas duas ligas Cu-Al com 11,7% e 11,3% de Al. As ligas foram fundidas em forno de indução, a partir de cobre eletrolítico e alumínio comercialmente puro em cadinho de grafita. Os lingotes foram homogeneizados por 24 horas a 900°C, forjados a quente e novamente homogeneizados por 24 horas fornecendo barras de 80 X 40 X 300 mm.

Tratamentos Térmicos

Inicialmente obteve-se estrutura 100% martensítica aquecendo pedaços de 80 X 10 X 5 mm a 850°C por 30 min e temperando em água. Os pedaços foram então seccionados em corpos de prova de 10 X 10 X 5 mm e tratados isotermicamente; interrompendo-se o tratamento com resfriamento em água. Os tratamentos isotérmicos foram realizados em três temperaturas, a 520°C, 576°C e 650°C, com tempos variáveis entre 5s e 20hs.

O aquecimento para têmpera foi feito em forno de câmara e os tratamentos isotérmicos foram feitos em forno de banho de sal, ambos com controlador proporcional de temperatura de sensibilidade igual a 1°C. A variação de temperatura do banho foi controlada por par termoelétrico de cromel-alumel, imerso no sal junto ao corpo de prova, e ligado a um potenciômetro. Foram verificadas variações menores que $\pm 3^\circ\text{C}$, em relação à temperatura escolhida, durante o tempo de permanência do corpo de prova no banho.

Nos tratamentos realizados a 520°C foi utiliza-

da uma mistura de 45% Nitrato de Sódio e 55% Nitrato de Potássio ao passo que nos tratamentos realizados a 576°C e 650°C foi utilizada uma mistura de 65% Cloreto de Cálcio e 35% Carbonato de Lítio.

Técnica Metalográfica

Para exame metalográfico utilizou-se polimento mecânico e ataque eletrolítico com solução aquosa de ácido crômico a 1% e 6 V por 5 a 10s. com catodo de alumínio. Esse ataque não revela a martensita de Cu-Al, mas ataca / as interfaces entre as fases de equilíbrio. Como os tratamentos foram interrompidos por resfriamento em água, as fases β e β_1 presentes nas temperaturas de tratamento isotérmico transformam-se em martensita β'_1 à temperatura ambiente; tais regiões não são atacadas pelo reativo usado.

Os corpos de prova martensíticos foram polidos eletroliticamente com solução de ácido nítrico a 40% em metanol e 8 V por 30s.

A observação foi feita por microscopia ótica. Para observação da estrutura martensítica e martensítica revenida por curtos períodos, utilizou-se luz polarizada.

Sequência dos Tratamentos Térmicos

Inicialmente foi realizado o revenido a 520° por tempos crescentes da martensita β'_1 (Experiência I), cujos

resultados sugeriram a existência de interfaces de baixa energia entre as fases α , β_1 e γ_2 . Nestas condições as fases α e β_1 coexistem apenas por poucos segundos.

Realizou-se, portanto, o revenido a 650°C , no campo $\alpha + \beta$ (Experiência II), o que permitiu o estudo da estabilidade da morfologia da estrutura $\alpha + \beta$ por longos períodos do tratamento.

Por fim, efetuou-se a solubilização no campo $\alpha + \beta$ a (576°C) da estrutura $\alpha + \gamma_2$ obtida por revenido (Experiência III), com o propósito de se estudar uma reação inversa da precipitação de γ_2 no revenido a 520°C .

R E S U L T A D O S

1. Caracterização da Martensita

A martensita das ligas A (11,3% Al) e B (11,7% Al) apresentam morfologias típicas das martensitas β'_1 de Cu-Al (23). Em geral as plaquetas de martensita na liga A (fig.7) , são mais largas do que na liga B (fig.8).

A observação foi realizada utilizando luz polarizada, sendo que as plaquetas apresentam cores vivas, diferentes para cada variante cristalográfica dentro de um mesmo grão.

2. Experiência I: O revenido a 520°C (campo $\alpha + \gamma_2$) das martensitas β'_1 das ligas A e B.

Os corpos de prova no estado martensítico foram submetidos a tratamento isotérmico no campo $\alpha + \gamma_2$ a 520°C (Fig.9) seguido por têmpera em água. A temperatura de 520°C foi escolhida por permitir o estudo da decomposição da martensita β'_1 em tempos convenientes para o acompanhamento metalográfico, evitando também a região do diagrama onde ocorre a formação de fases ordenadas com superreticulados de período longo.

Os exames metalográficos dos corpos de prova revenidos por poucos segundos (5-10s) e temperados em água, mostraram que a decomposição da martensita se dava pela precipitação de fase α na forma de alotriomorfos nos antigos contornos de grão de β , e reversão da martensita β'_1 para fase β ou β_1 , na forma de lamelas paralelas entre si, atravessando

Fig.7 Martensita da
da liga A sem ataque,
polimento eletrolítico
co, luz polarizada.
Aumento 100X amplia-
ção 2,5X

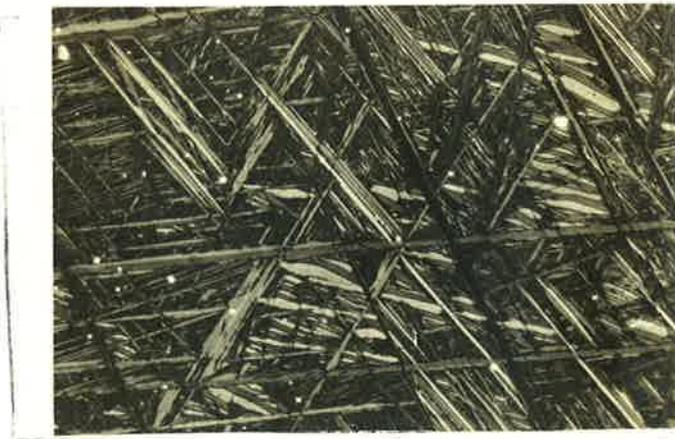
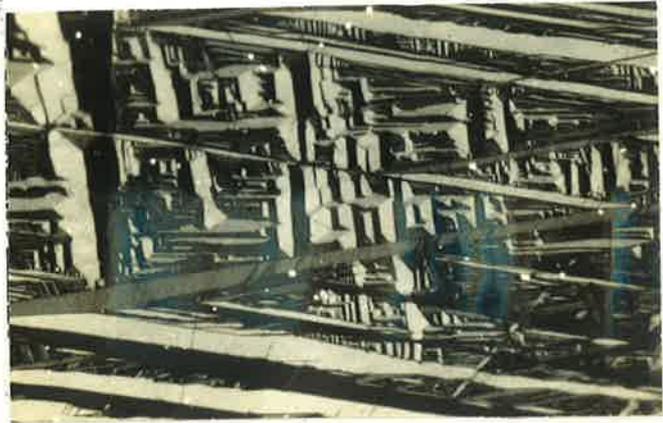


Fig.8 Martensita da liga
B, sem ataque, polimento
eletrolítico, luz polari-
zada. Aumento 100X am-
pliação 2,5X

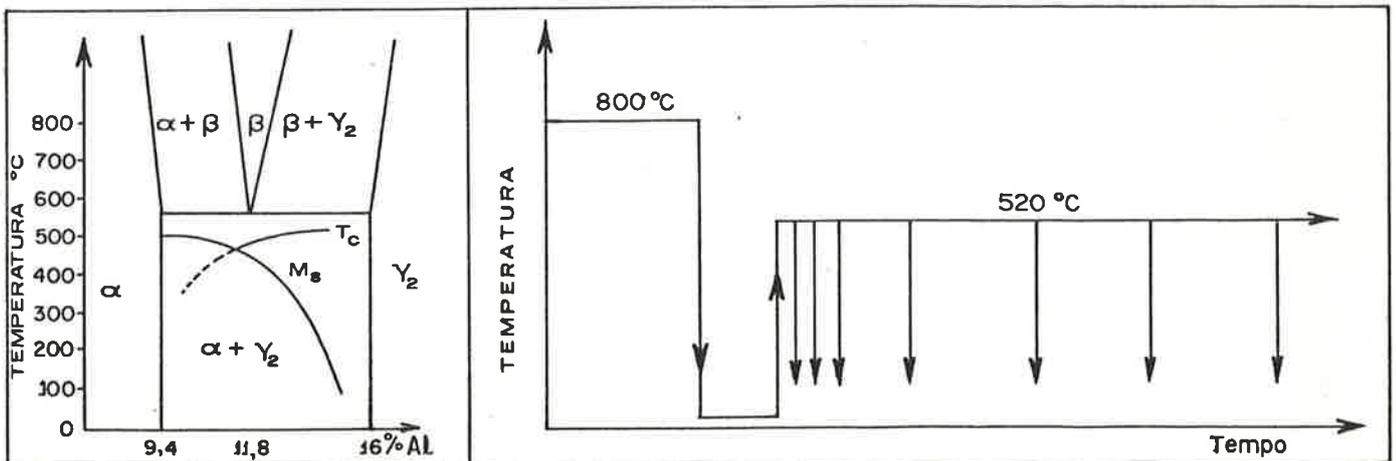


Fig.9 Esquema da Experiência I

as plaquetas de martensita (Fig.11) ou paralelas a algumas interfaces entre plaquetas (Fig.12)

Na liga A ocorre mais precipitação de α em contornos de grão de β , e precipitados mais grosseiros.

O ataque eletrolítico com ácido crômico, que não ataca a martensita, passa a atacar ligeiramente a martensita revenida por 5s e a atacar profundamente a revenida por 10s, como evidencia a Fig.10, onde dois corpos de prova, revenidos por 5s e 10s, foram montados e atacados conjuntamente.

Com 5 a 15s de tratamento observou-se grande número de lamelas finas e paralelas, atravessando plaquetas de martensita (Fig.11). As interfaces entre plaquetas tornam-se espessas (Fig.12 e 14) e de cor diferente com luz polarizada; as regiões de cruzamento entre plaquetas também sofrem uma transformação (Fig.13). Algumas plaquetas de martensita em ambas as ligas tomam uma cor rosada sem luz polarizada.

Nesta etapa houve aumento da quantidade de interfaces martensíticas, observada qualitativamente e manutenção da atividade ótica da martensita.

Com tempos de 10s a 40s, em ambas as ligas, observou-se o crescimento das regiões revertidas para β_1 (regiões de interfaces e lamelas paralelas no interior das plaquetas). As lamelas de β_1 coalescem, formando uma fase contínua (Fig. 15), enquanto que as regiões não transformadas de β_1 perdem gradualmente a atividade ótica, ficando inicialmente rosadas e depois brancas, com iluminação normal, aparentando ser fase α .

Fig.10 Martensita Revenida a 520°C , Liga B, à direita por 5s, à esquerda por 10s. Nota-se que a intensidade do ataque foi maior para o revenido por 10s; fase α em contorno de grão no revenido por 5s. Ataque eletrolítico, luz normal. Aumento 63X, ampliação 2,5X

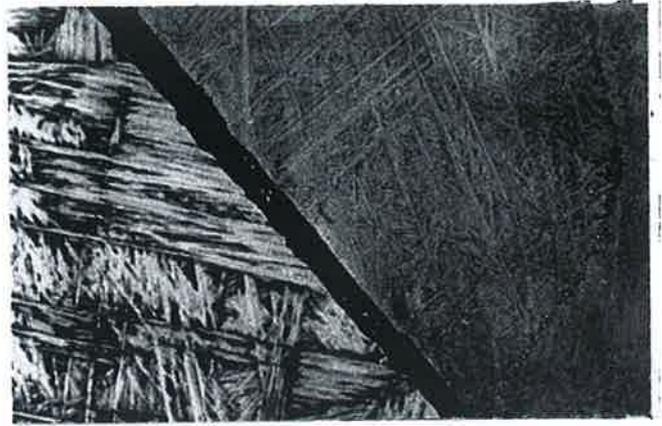


Fig.11 Martensita Revenida a 520°C , liga A, por 5s. Estrias paralelas no interior de plaquetas de martensita. Ataque eletrolítico, luz polarizada. Aumento 400X, ampliação 2,5X.

Fig.12 Martensita Revenida a 520°C por 10s, liga A. Espesamento das interfaces entre plaquetas de martensita. Ataque eletrolítico, luz polarizada. Aumento 250X, ampliação 2,5X

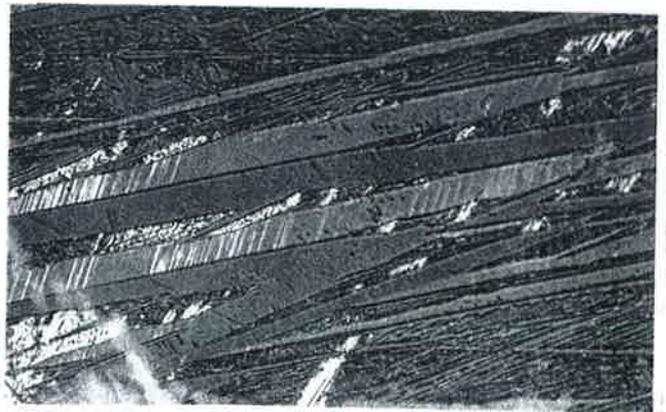


Fig.13 Martensita Revenida a 520°C por 10s, Liga B

Cruzamento entre plaquetas de martensita.

Ataque eletrolítico, luz polarizada.

Aumento 160X ampliação 2,5X

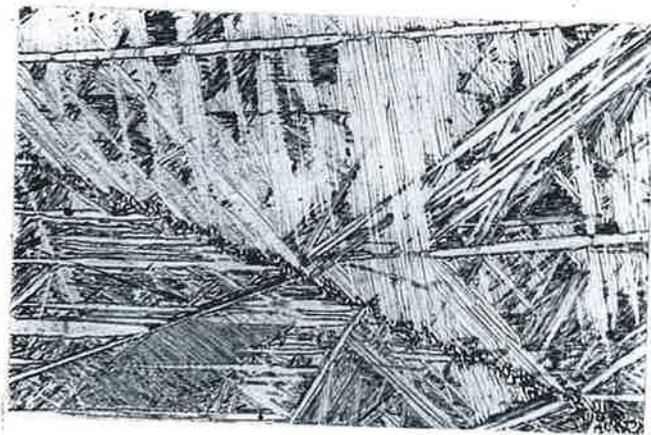
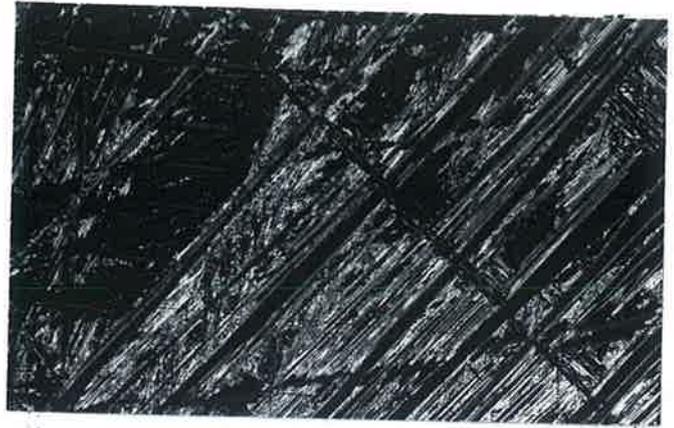


Fig.14 Martensita Revenida a 520°C por 15s, Liga A

Reversão da martensita nos contornos de plaquetas, precipitação de fase α em contorno de grão. Ataque eletrolítico, luz normal.

Aumento 250X ampliação 2,5X

Fig.15 Martensita Revenida a 520°C por 30s, liga B.

Fase β_1 contínua, plaquetas de fase α de transformação in situ.

Ataque eletrolítico, luz normal.

Aumento 400X, ampliação 2,5X



A fase α tem frequentemente a forma de lâminas ou placas paralelas aos contornos das antigas plaquetas de martensita, com interfaces retas (Fig.16); e pode apresentar-se também na forma de conjuntos de plaquetas retangulares, paralelas entre si, delineando a antiga plaqueta de martensita da qual fizeram parte (Fig.17); algumas plaquetas de fase α revelam ainda antigos cruzamentos entre plaquetas de martensita (Fig.17).

Na Fig.18 foram esquematizadas algumas morfologias típicas de plaquetas de fase α .

Na literatura (11) o ataque eletrolítico é utilizado para revelar os domínios de ordenação da fase β_1 . No entanto não se observaram domínio de ordenação nos corpos de prova revenidos, nem tampouco nos corpos de prova martensíticos.

Por volta de 40s começa a precipitação de γ_2 ; esta fase cresce na forma de glóbulos no interior de β_1 (Fig.19). Os glóbulos de γ_2 são facilmente visíveis por apresentarem cor azulada com iluminação normal e ataque eletrolítico. A reação é igual para as duas ligas. Na fase β_1 entre duas plaquetas de α nucleiam diversos glóbulos de γ_2 . (Fig.21). Em antigos contornos de grão β/β , a fase γ_2 precipita associada a alotriomorfos de α . (Fig.20). Com tempos de 90 a 120s, γ_2 coalesce, formando filmes contínuos nos contornos de plaquetas, com interfaces não planas; observou-se ainda a existência de β_1 residual ao longo dos contornos e defeitos de plaquetas (Fig.22). Nas ligas A e B a reação é análoga, embora a fração volumétrica de α seja maior em A e as plaquetas de α mais

Fig.19 Martensita revenida a 520°C por 40s liga A. Plaquetas brancas de fase α , matriz de fase β_1 , e glóbulos de γ_2 entre as plaquetas de α . Ataque eletrolítico. Aumento 500X, ampliação 5X

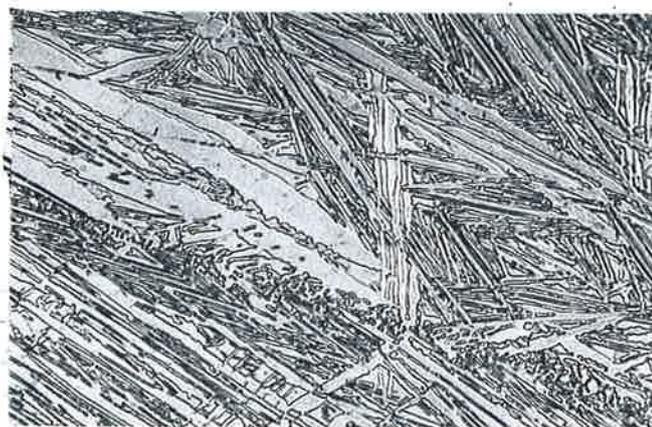
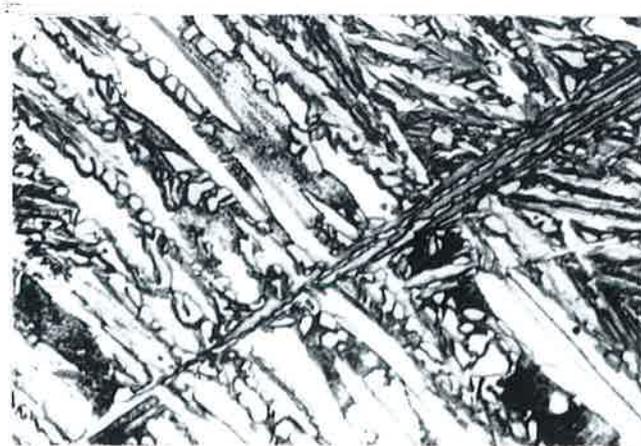


Fig.20 Martensita Revenida a 520°C por 40s liga A. Plaquetas de fase α , fase β_1 cinzenta com glóbulos de γ_2 . Precipitação de α e γ_2 em contorno de grão. Ataque eletrolítico.

Aumento 250X, ampliação 2,5

Fig.21 Martensita Revenida a 520°C por 60s liga A. Plaquetas de fase α brancas, fase β_1 cinza escura, glóbulos de γ_2 cinza claro. Nota-se a precipitação de vários glóbulos de γ_2 entre duas plaquetas de α . Ataque eletrolítico. Aumento 500x, ampliação 2,5X



largas.

A quantidade de fase β_1 antes da nucleação da fase γ_2 é maior do que a quantidade de fase γ_2 no fim da reação, indicando que enquanto a fase β_1 decompõe-se dando γ_2 , também ocorre crescimento das plaquetas de α pré-existentes.

As lamelas de γ_2 tendem a tornar seus contornos mais regulares, com interfaces planas, a medida que aumenta o tempo de tratamento, como evidencia a seqüência das figuras (22), (23), (24), (25), de 90s a 20h de tratamento, esquematizado na Fig.26.

3. Experiência II: Decomposição isotérmica da martensita β_1' da liga A no campo $\alpha + \beta$.

Os corpos de prova no estado martensítico foram submetidos a tratamentos isotérmicos no campo $\alpha + \beta$ a 650°C (Fig.27).

Com tempos curtos de tratamento isotérmico, de 2 a 5s, observou-se a reversão da martensita para β , e a precipitação de fase α na forma de alotriomorfos em antigos contornos de grão de fase β . (Fig.28) A reação de reversão ocorre com uma morfologia análoga à reversão no revenido a 520°C .

Com 5 a 10s de tratamento as amostras ainda apresentam regiões com a morfologia da martensita, e a fase β torna-se contínua.

As regiões com morfologia de martensita são pouco ativas opticamente sob luz polarizada e tem cor clara sob luz normal, aparentando ser fase α (Fig.28).

Fig.22 Martensita Revenida a 520°C, 2 min, liga A. Plaquetas de fase α , glóbulos de γ_2 coalescendo, fase β_1 residual (cinza escuro). Ataque eletrolítico.

Aumento 250X, ampliação 2,5X

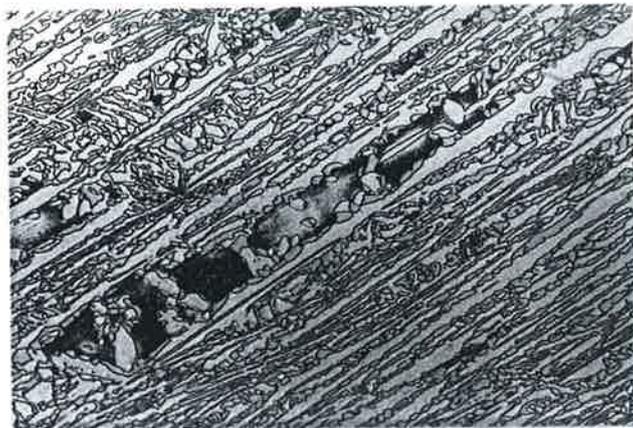


Fig.23 Martensita Revenida a 520°C, 5 min, liga B.

Fase γ_2 coalescendo na forma de lamelas irregulares, separada pela fase α (branca). Ataque eletrolítico.

Aumento 400X, ampliação 2,5X

Fig.24 Martensita Revenida a 520°C, por 1h, Liga A. Nota-se que as lamelas de γ_2 tornam-se mais regulares. Ataque eletrolítico.

Aumento 630X, ampliação 2,5X

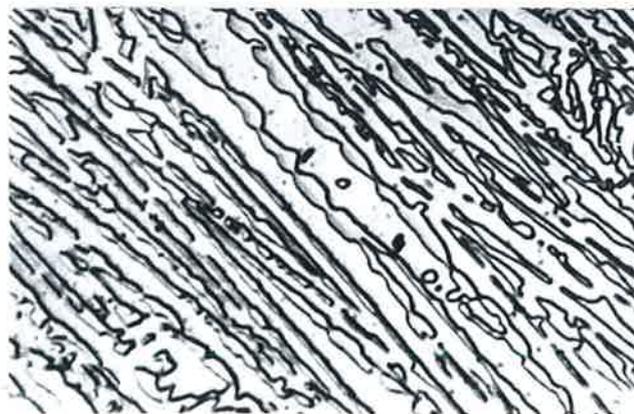


Fig.25 Martensita Revenida a 520°C por 20h, liga B. Observa -se que as interfaces α / γ_2 ficaram mais regulares; não ocorreu esferoidização , nem coalescimento da estrutura. Ataque eletrolítico. Aumento 400X, ampliação .2,5X

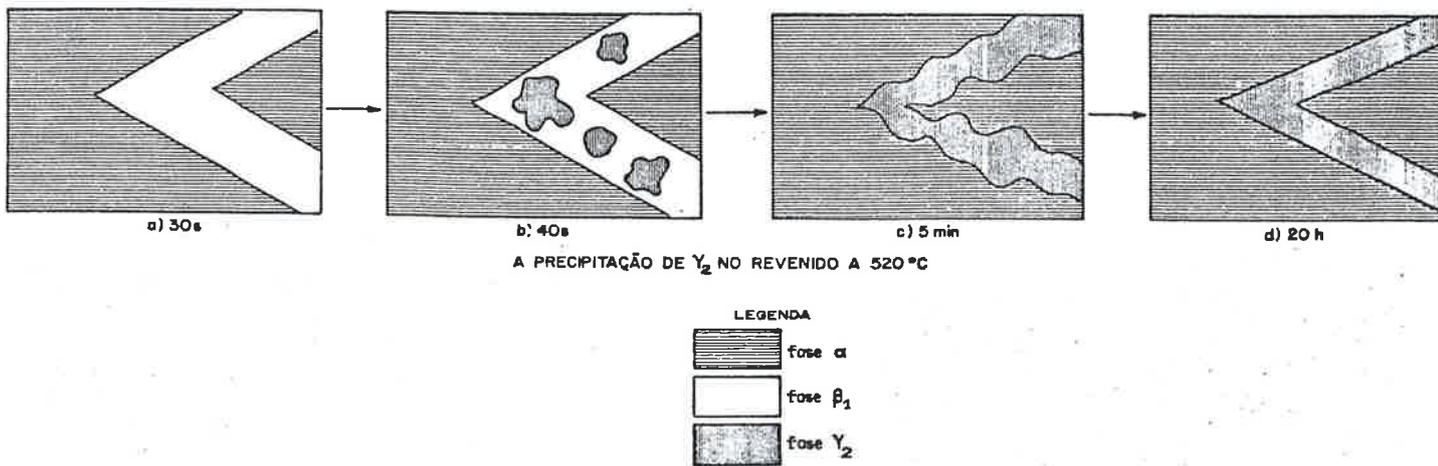
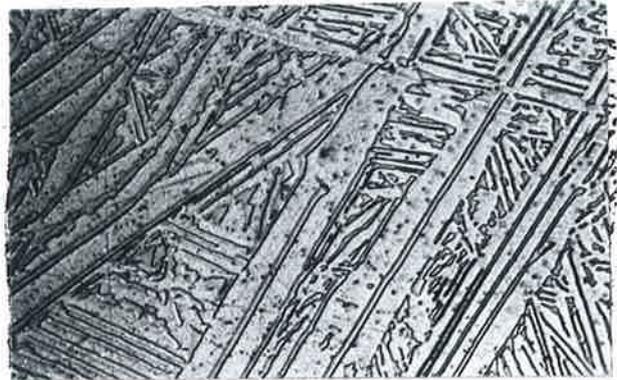


Fig.26 Esquema da Evolução da Morfologia no Revenido a 520°C de 40s em diante.

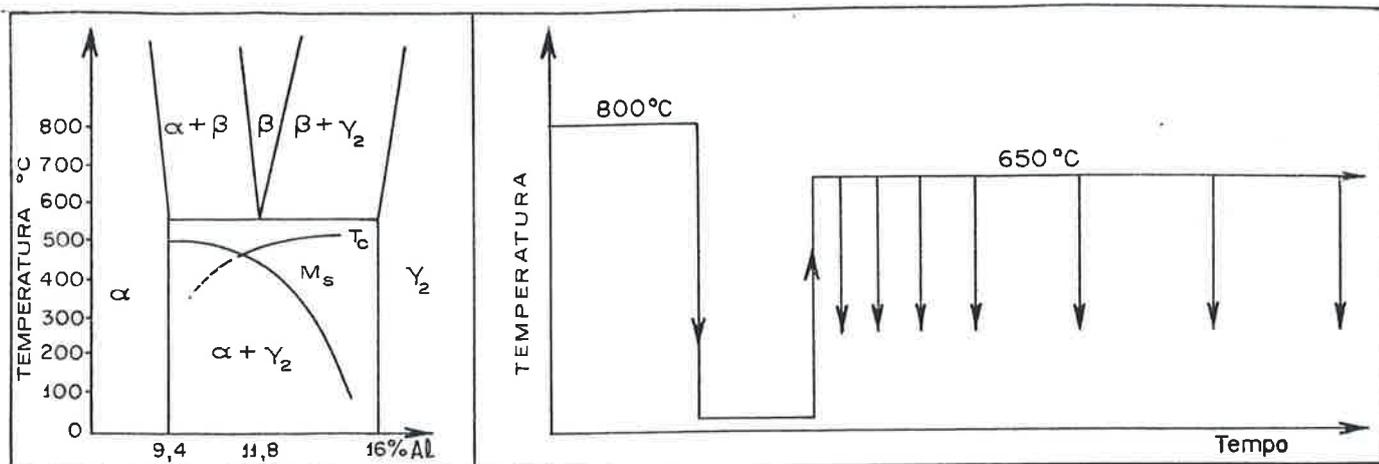


Fig.27 - Esquema da Experiência II

Fig.28 Decomposição da Martensita a 650°C por 5s. Plaquetas de fase α da transformação in situ, em matriz de β . Ataque eletrolítico, luz normal. Aumento 100X, ampliação 5X



Fig.29 Decomposição da martensita a 650°C por 5s; plaquetas de fase α da transformação in situ e precipitação de fase α em contorno de grão.

Ataque eletrolítico. Aumento 100X, ampliação 2,5X.

Com 30s a estrutura é de plaquetas de fase α em uma matriz de β (Fig.29). Algumas plaquetas de α apresentam restos de β no seu interior, e a interface α/β tem regiões irregulares (Fig.30).

Com tempos maiores, as interfaces α/β passam a ser lisas, e aparentemente a fração volumétrica de fase α diminui, tomando a forma de agulhas finas e bem distribuídas em uma matriz de β .

Cada grão da antiga fase β volta a ser um grão da fase β revertida, pois os contornos da antiga fase β estão decorados com precipitados de fase α , e não se vêem novos contornos β/β . Além disto, com luz polarizada observa-se que a martensita da fase β temperada tem planos de hábito paralelos a planos de hábito das plaquetas de α , em um mesmo antigo grão de β (Fig.34, 35)

Com longos períodos de tratamentos isotérmicos ocorre um coalescimento da estrutura, com as plaquetas de α mantendo aspectos da morfologia da martensita, inclusive com cruzamento de plaquetas, sem ocorrer esferoidização. Foram realizados tratamentos de até 18 h (Fig.34 e 35); observou-se crescimento das plaquetas e diminuição do seu número, e crescimento dos alotriomorfos de contorno de grão.

4. Experiência III: Solubilização no campo ($\alpha + \beta$) de estrutura ($\alpha + \gamma_2$) produto do revenido a 520°C da liga B

Os corpos de prova temperados e revenidos por

Fig.30 Decomposição da martensita a 650°C por 60s. Plaquetas de fase α e alo - triomorfos em contornos de grão. Ataque eletrolítico. Aumento 250X, ampliação 2,5X

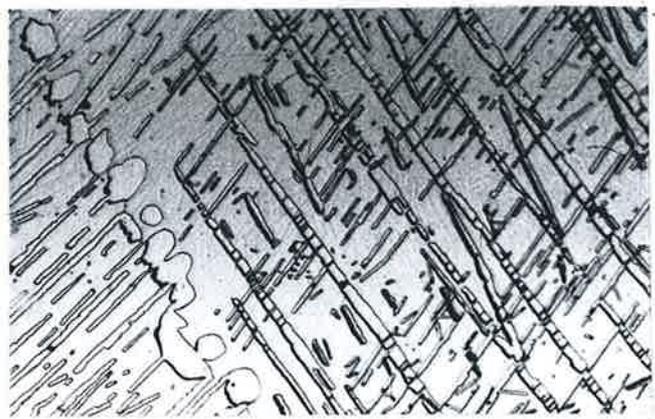
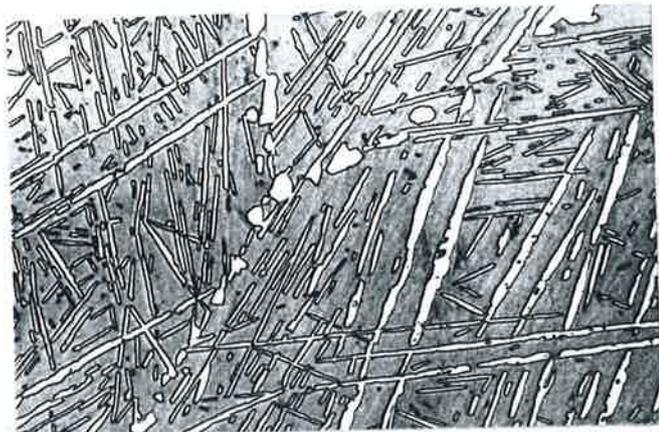


Fig.31 Decomposição da martensita a 650°C por 1h. Note-se o coalescimento das plaquetas de α e dos alo - triomorfos de fase α . Ataque eletrolítico. Aumento 250X, ampliação 2,5X

Fig.32 Decomposição da martensita a 650°C por 1h. Alo triomorfos apresentando facetas e cruzamento entre plaquetas. Ataque eletrolítico. Aumento 250X, ampliação 4X.



Fig.33 Decomposição da martensita a 650°C , por 18h. Plaquetas grosseiras de α . Luz polarizada com Nicóis parcialmente cruzados revelam plaquetas de martensita paralelas às plaquetas de α . Ataque eletrolítico. Aumento de 250X, ampliação 2,5X.

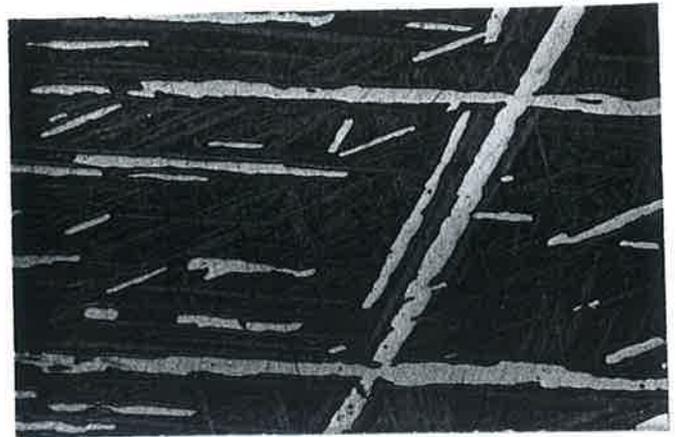


Fig.34 Decomposição da martensita a 650°C por 18 h. Alotriomorfos grosseiros de α , luz polarizada com Nicóis parcialmente cruzados revelam plaquetas de martensita na matriz, paralelas às plaquetas de α . Ataque eletrolítico. Aumento 200X, ampliação 2,5X

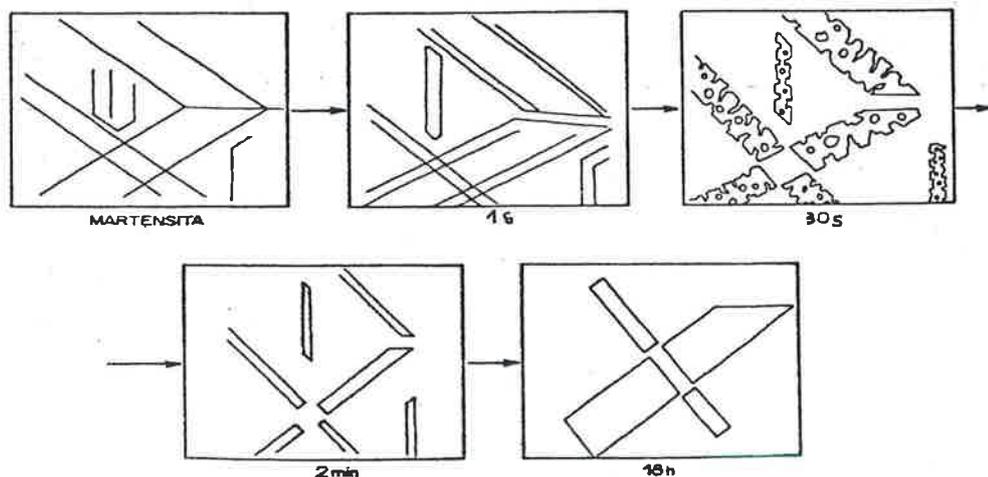


Fig. 35 Esquema da Evolução da Morfologia na Decomposição da martensita a 650°C

90 min a 520°C foram posteriormente submetidos a tratamentos isotérmicos a 576°C (Fig.36)

Com 10 - 20s a 576°C observou-se a nucleação da fase β no interior das lamelas de γ_2 (Fig.37, 38). A fase β cresce às custas da fase γ_2 , sem modificar a morfologia do revenido (Fig.39). Após 40s a fase β torna-se contínua, restando apenas alguns glóbulos de γ_2 residual (Fig.40). A fase α dissolveu-se parcialmente, mantendo no entanto a morfologia das plaquetas e os planos de hábito herdados da martensita (Fig.41), pois a fração volumétrica de α em equilíbrio com β a 576°C é menor do que a fração volumétrica de α em equilíbrio com γ_2 a 520°C .

Não se observa o aparecimento de novos contornos de grão β/β , além do antigo contorno de β , anterior à têmpera, no qual precipitam alotriomorfos de α . As plaquetas de fase α tem planos de hábito paralelos à martensita obtida pelo resfriamento brusco da estrutura $\alpha + \beta$ em um mesmo antigo grão de β .

Fig.39 Solubilização a 576°C por 20s da estrutura do revenido. Glóbulos de β (cinza escuro) coalescendo no interior de lamelas de γ_2 (cinza claro).

Ataque eletrolítico.

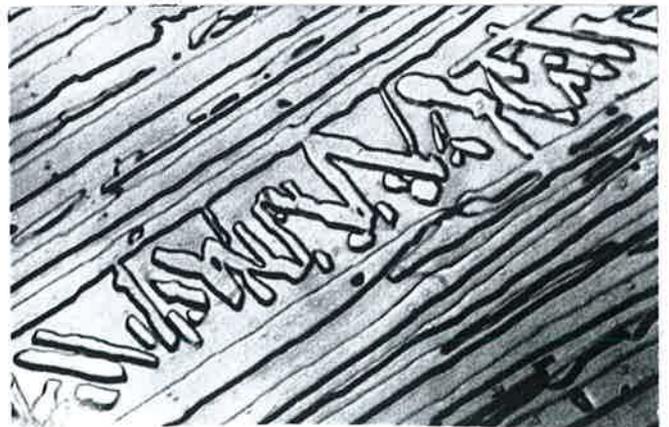
Aumento 630X, ampliação 2,5X.



Fig.40 Solubilização a 576°C por 40s da estrutura do revenido. A fase β tornou-se fase matriz, contínua. Plaquetas de fase α e alguns glóbulos residuais de γ_2 entre plaquetas. Ataque eletrolítico.

Aumento 630X, ampliação 2,5X.

Fig.41 Solubilização a 576°C por 3 min da estrutura do revenido. Plaquetas de fase α mantendo aspectos da morfologia da martensita original. Ataque eletrolítico. Aumento 400X, ampliação 3X.



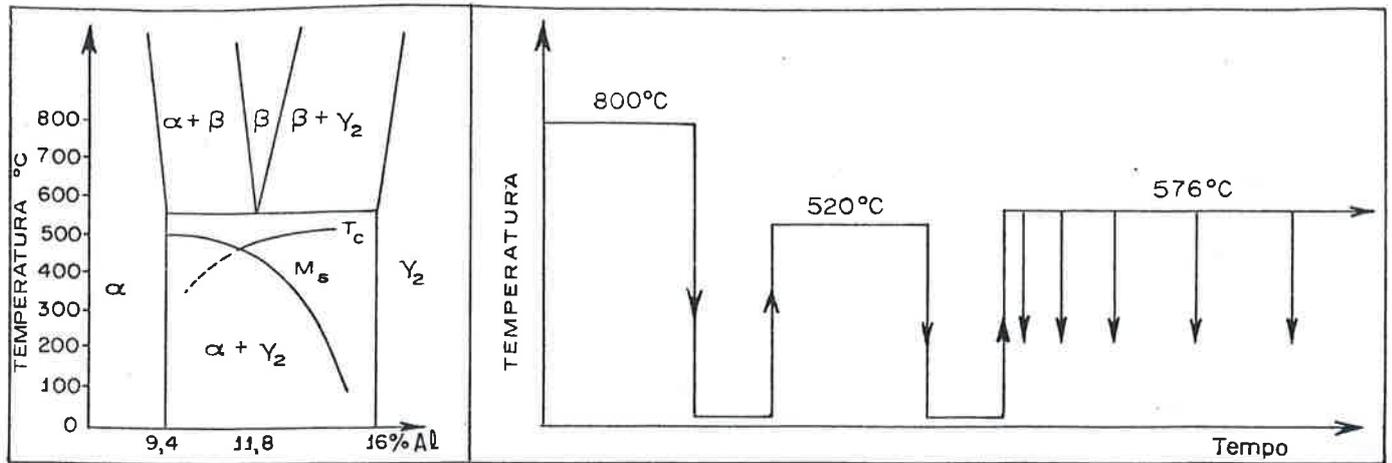


Fig. 36 Esquema da Experiência III

Fig.37 Solubilização a 576°C por 5s da estrutura do revenido. Liga B. Glóbulos de β crescendo no interior das lamelas de fase γ_2 . Ataque eletrolítico.

Aumento 630X, ampliação 2,5X

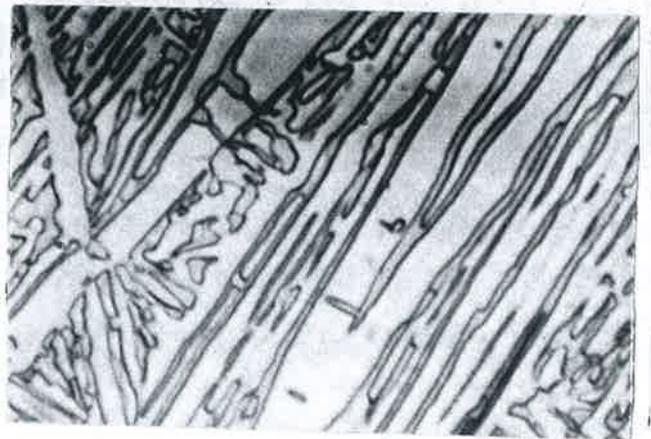


Fig.38 Solubilização a 576°C por 10s da estrutura do revenido. Glóbulos de β no interior de lamelas de γ_2 , fase γ_2 cinza clara, fase cinza escura, fase α branca. Ataque eletrolítico. Aumento 500X, ampliação 2,5X.

D I S C U S S Ã O

A discussão agrupa reações semelhantes e discute as experiências na ordem em que foram sugeridas pelas anteriores.

Assim, discute-se a primeira etapa ($t < 40s$) do revenido a $520^{\circ}C$ da martensita, Experiência I, e a decomposição da martensita no campo ($\alpha + \beta$), Experiência II, pois a apresentam reações análogas (reversão da martensita e formação de fase α). Posteriormente discute-se a etapa final da Experiência I, precipitação de γ_2 no revenido a $520^{\circ}C$ e as experiências sugeridas pela discussão da Experiência I: a solubilização da estrutura $\alpha + \gamma_2$ do revenido no campo $\alpha + \beta$ (experiência III).

1. A primeira etapa do revenido a $520^{\circ}C$ da martensita β' .

O revenido nos primeiros segundos de reação, para ambas as ligas estudadas confirmou resultados obtidos por microscopia ótica, descritos na literatura (33), (50). As reações são: precipitação de fase α em contornos de grão, reversão da martensita e a transformação in situ de plaquetas de martensita em fase α .

Observou-se precipitação de fase α , na forma de alotriomorfos em contornos de grão de β , em ambas as ligas. Este resultado contradiz a seqüência de reações propostas / por Delaey e Leféver (35).

No diagrama elaborado por estes autores (Fig.6), dividido em cinco campos, o revenido a 520°C da liga A (11,3%Al) corresponde ao campo IV e o da liga B (11,7%Al) ao campo V; no campo IV haveria precipitação de fase α proeutetóide, ao passo que no campo V não haveria precipitação de α e a transformação in situ para fase α seria precedida pela formação de martensita estabilizada. A discrepância pode ser explicada pelo fato de os autores citados, ao caracterizarem o campo V da Fig.6, utilizarem uma liga com 11,9% Al, hipereutetóide, na qual não deve ocorrer precipitação de α proeutetóide.

A ocorrência de reversão $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$ indica que para ambas as ligas a temperatura de revenido deve estar acima da temperatura A_s de início de reversão da martensita. Este resultado é confirmado pela literatura (35); a linha a da Fig.6 mostra a temperatura A_s em função da composição. Vê-se que A_s é aproximadamente igual a 475°C para a liga A e 460°C para B.

A reversão da martensita inicia-se predominantemente em: regiões de cruzamento entre plaquetas, em interfaces entre plaquetas e no interior de plaquetas, como conjunto de lamelas finas e paralelas.

É possível explicar os resultados usando-se dados existentes sobre as relações de orientação entre β_1 e a martensita na reversão da martensita. Tais relações são (37): $(110)_{\beta_1} // (12\bar{8})_{\beta_1}$ e $[111]_{\beta_1} // [210]_{\beta_1}$. Ora, o plano $(12\bar{8})_{\beta_1}$ é de junção (interface) entre duas plaquetas auto-acomodadas

e é um plano de maclação de β'_1 (25), da mesma forma que o plano $(110)\beta_1$ é um plano compacto de β_1 . A reversão da martensita ocorre em interfaces entre plaquetas, as quais provavelmente são paralelas a planos compactos da fase β_1 . Além disto, como as plaquetas são acopladas mecanicamente, estas interfaces correspondem a regiões de concentração de tensão. A interface $\beta'_1 | \beta_1$ deve ser glissil, formada por discordâncias móveis (72) e portanto deve interagir com os campos de tensão elástica.

As lamelas finas e paralelas de β_1 no interior de β'_1 provavelmente nucleam nos defeitos internos das plaquetas ("internal striations"), que correspondem a concentração de falhas de empilhamento (13). Tanto os defeitos internos como cruzamentos entre plaquetas provavelmente correspondem a regiões de concentração de tensão.

A reversão $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$ não é completa e a martensita residual transforma-se em fase α supersaturada. A temperatura A_f de fim da transformação não é conhecida e poderia ser superior a 520°C . Além disto, reações envolvendo difusão competem com esta reversão. A martensita β'_1 não deve reverter em todos os lugares ao mesmo tempo no aquecimento, a exemplo das martensitas termoelásticas (74) onde as últimas plaquetas a se formar são as primeiras a reverter.

Haveria tempo então para que parte das plaquetas fossem estabilizadas por processos envolvendo difusão. A transformação é isotérmica e não atérmica, o que sugere a presença de processos ativados termicamente.

A martensita residual transforma-se em fase α supersaturada por recuperação das falhas de empilhamento, através de aniquilamento ou reação (constricção) das discordâncias parciais. Há evidências (72) (73) de que as interfaces β'_1 / β_1 contenham discordâncias parciais ($\frac{a}{6}(11\bar{2})$ do sistema c.f.c ou $\frac{1}{3}(100)$ do sistema ortorrômbico, correspondentes às falhas de empilhamento estruturais); da mesma forma que ocorrem fenômenos de recuperação no interior das plaquetas devem ocorrer fenômenos análogos na interface, diminuindo sua mobilidade. A existência de fenômenos de recuperação simultaneamente com a reversão, poderia ser responsável pelo caráter isotérmico da reversão, mudando a natureza da interface de forma que esta passe a necessitar de ativação térmica para movimentar-se. O mesmo fato pode ser responsável pela estabilização de parte das plaquetas, que se transformam in situ em fase α .

O produto de reversão da martensita deve ser $\beta + \beta_1$, pois a martensita β'_1 em ligas com mais de 10,5%Al é parcialmente ordenada, e como a ordenação não foi destruída pela transformação martensítica, não deve ser destruída pela reação reversa. A fase α supersaturada proveniente da transformação in situ deve rejeitar Al para a matriz. Com isto, os domínios de β_1 devem crescer e na medida em que a composição da matriz aproxima-se de Cu_3Al , deve-se ter apenas fase α e β_1 (ordenado).

Diversos autores (25) (37) (23) verificaram que na martensita β'_1 , os planos compactos (planos basais

do sistema ortorrômbico) formam um pequeno ângulo ($4^{\circ}15'$) com os planos $(110)_{\beta_1}$ de β_1 e com o plano de maclação $(12\bar{8})_{\beta_1}$ da martensita ortorrômbica. Após a transformação in situ, os planos basais do sistema ortorrômbico passam a ser planos compactos $(111)_{\alpha}$ da fase c.f.c., os quais devem ser aproximadamente paralelos aos planos $(110)_{\beta_1}$ de β_1 . Desta forma, a fase α formada in situ deve ter relações cristalográficas com β_1 análogas às da martensita, e as interfaces entre a fase α formada in situ e a fase β_1 devem ser ainda interfaces semicoerentes de baixa energia.

Como forma de verificar este mecanismo e, em particular, verificar se realmente as interfaces entre α e β_1 revertidas são de baixa energia, efetuou-se o "revertido" ou solubilização da martensita em temperaturas maiores do que a eutetóide, no campo $\alpha + \beta$. Assim foi feita a Experiência II (fig.27)

2. A transformação da martensita no aquecimento para o campo $\alpha + \beta$.

A decomposição da martensita β_1' a 650°C dá-se pela precipitação do alotriomorfos em contornos de grão, reversão da martensita para β e transformação in situ. Apesar de a temperatura elevada (650°) estar provavelmente acima da temperatura final de reversão da martensita A_f , a reversão é apenas parcial. Este resultado sugere que ocorra competição entre as reações envolvendo difusão e a reversão, já discutidas.

Com poucos segundos de transformação a quantidade de fase α é maior do que no fim da reação. (Fig.28) . A transformação in situ sendo muito rápida, deve interromper a reversão da martensita para β antes da proporção entre α e β alcançar o equilíbrio.

Com tempos maiores (Fig.29) observam-se glóbulos de β no interior das plaquetas de α , bem como perturbações na interface α/β . Na medida em que a transformação in situ dá origem a mais fase α do que a fração volumétrica de equilíbrio, devemos ter uma fase α supersaturada em relação a fase β . Face ao gradiente de concentração à frente da interface α/β , correspondente a um potencial termodinâmico elevado para a reação $\alpha \rightarrow \beta$ (em relação ao potencial termodinâmico para o coalescimento), poderia ocorrer instabilidade na interface α/β . Para que isto aconteça é necessário que o ganho de energia livre volumétrica das perturbações seja maior do que o aumento de superfície.

Uma outra hipótese para explicar os glóbulos de β é que o potencial termodinâmico para a reação possa ser tal que ocorra nucleação de fase β no interior de plaquetas de α . A primeira hipótese parece mais provável, mas a microestrutura com 30s de tratamento (Fig.29) não afasta a segunda hipótese totalmente.

Com tempos crescentes não existem mais glóbulos de β no interior de plaquetas de α e as interfaces α/β são em sua maioria retas. Pode-se supor que, uma vez que a proporção entre as fases seja de equilíbrio, as interfaces α/β tendem a retificar-se e eliminar as instabilidades ,

sempre que houver uma cúspide pronunciada no D.P.E.S. .Se existirem glóbulos β no interior de α , devem ser eliminados por um mecanismo de coalescimento.

A martensita β'_1 tem os planos basais do sistema ortorrômbico aproximadamente paralelos aos planos $(110)_{\beta_1}$ na reversão da martensita para β_1 em temperaturas abaixo / do eutetóide (25) (37) (23). Pode-se supor que na reversão para β no campo $\alpha + \beta$ ocorram as mesmas relações. A fase α formada in situ deve ter seus planos compactos $(111)_{\alpha}$, antigo plano basal $(001)_{\beta'_1}$ da martensita, aproximadamente paralelo ao plano $(110)_{\beta}$, plano compacto da fase β , e portanto deve ter interfaces α / β de baixa energia em algumas direções, como a martensita. Esta hipótese é confirmada pelo estudo da evolução da morfologia da estrutura $\alpha + \beta$ com longos períodos de tratamento. As plaquetas da fase α mantém a morfologia similar à martensita, com interfaces retas em tratamentos prolongados, podendo-se identificar cruzamentos entre plaquetas mesmo após 18 hs. (Fig.33). Este fato indica que as interfaces α / β estão em direções que correspondem a baixa energia de superfície (cúspides no D.P.E.S.), e portanto existem relações de orientação , entre os reticulados das fases α e β , que correspondem a interfaces de baixa energia.

A forma das plaquetas de α logo após alguns minutos de tratamento deve ser próxima da forma de equilíbrio de α em uma matriz de β , para a orientação entre reticulados herdada da martensita.

A observação de que a cadeia de reações : β res-

friamento $\beta + \beta_1$ resfriamento β'_1 aquecimento $\alpha + \beta$ dá origem a fase β com a mesma orientação da fase β inicial, está / de acordo com o resultado de Nishiyama e Kajiwara (37) de que a reversão da martensita β'_1 em lâminas finas leva à / mesma orientação cristalina de β_1 , qualquer que seja a orientação da variante, em um mesmo antigo cristal de β .

A estrutura obtida por "revenido", no campo $\alpha + \beta$ da martensita β'_1 apresenta alguma analogia com o produto da transformação isotérmica da fase β de alta temperatura; ambas as estruturas consistem de plaquetas com plano de hábito e resistem a esferoidização mantendo interfaces retas mesmo com longos períodos nesta temperatura (75) (76) A principal diferença é que na estrutura obtida por resfriamento a fase α tem morfologia de agulhas ou bastonetes de Widmanstätten, com pontas arredondadas, enquanto que na estrutura obtida por "revenido" a fase α tem a morfologia de plaquetas, frequentemente com bordas retas em todos os lados.

Tratamentos análogos à Experiência II são utilizados em ligas comerciais de Cu-Al, nas quais é efetuada uma "dupla têmpera", uma vez em volta de 900°C e outra em volta de 650°C , obtendo uma estrutura $\alpha + \beta'$. (77)

3. A etapa final do revenido a 520°C

Na experiência I, com tempos maiores do que 40s de tratamento ocorre precipitação de γ_2 no interior da fase β_1 . A fase γ_2 cresce inicialmente na forma de glóbulos isolados que posteriormente coalescem, tornando-se lame

las irregulares. Com longos períodos de tratamento as lamelas tornam-se mais perfeitas, com interfaces retas; não ocorre esferoidização nem tampouco coalescimento nos tempos estudados.

O fato de a fase γ_2 crescer no interior da fase β_1 está de acordo com o que se sabe sobre a precipitação de γ_2 proeutetóide no resfriamento da fase β ; segundo o diagrama metaestável (14) a fase γ_2 em temperaturas entre 545°C e 505°C , transforma-se segundo a reação $\beta_1 \rightarrow \gamma_2 + \beta$

Não foi possível distinguir β de β_1 , devido a pequena dimensão das lamelas. À medida que a fase γ_2 cresce em β_1 , crescem também as plaquetas de α ; pois a fração volumétrica de α em equilíbrio metaestável com β_1 é menor do que a de α em equilíbrio estável com γ_2 .

A decomposição completa da martensita β'_1 em $\alpha + \gamma_2$ é bastante rápida, completando-se em 60 a 120s, como se vê na curva T.T.T. (Fig. 5), ao passo que a transformação isotérmica da fase β à mesma temperatura, inicia-se com 100s e termina após mais de 1 hora (8). Este fato ocorre principalmente porque a nucleação das fases de equilíbrio na decomposição da martensita é muito mais fácil do que na decomposição da fase β . Pode-se, no entanto, imaginar outros mecanismos em ação na precipitação de γ_2 acelerando a reação: a transformação de β'_1 em α envolve rejeição de Al para a fase β , transformando-a em β_1 ($\text{Cu}_3\text{Al}=12,4\%\text{Al}$). Na fase β_1 é muito mais fácil nuclear γ_2 que tem composição mais rica em Al. A fase γ_2 , porém, ao crescer trans-

forma a fase β_1 em sua volta em fase β , mais rica em cobre, facilitando o crescimento de α . O coeficiente de difusão na fase β é maior do que o da fase α e a energia de ativação é quase a metade da energia de ativação para difusão na fase α . (78) A ordenação deve diminuir a velocidade de difusão em β_1 , mas mesmo assim, as lamelas de β_1 devem funcionar como placa coletora de Al (4) rejeitado pela fase α em todas as interfaces α/β_1 , transportando-o para os glóbulos de γ_2 .

A fase γ_2 cresce em β_1 na forma de glóbulos e dendritas, sem apresentar anisotropia de crescimento ou interfaces planas. A fase β é uma estrutura c.c.c. de parâmetro cristalino $2,9564\text{Å}$ a 672°C , segundo Pearson (79) ou $2,99\text{Å}$ segundo Smithells (80), enquanto que a fase γ_2 é uma fase cúbica complexa do tipo γ latão com parâmetro cristalino $8,77\text{Å}$, segundo Pearson.

TABELA II

	$\lambda\beta\text{Å}^\circ$	$\lambda\gamma_2\text{Å}^\circ$	$\frac{\lambda\gamma_2}{\lambda\beta}$	desajuste $3(\lambda\beta) - (\lambda\gamma_2)\text{Å}^\circ$	desajuste %
Pearson	2,9564 a 672°C	8,704 T.ambiente	2,94	0,165	1,9%
Smithells	2,94 T.ambiente	-	2,96	0,116	1,33%

Vê-se que mesmo sem levar em conta a dilatação do

reticulado de γ_2 com a temperatura, o parâmetro cristalino de γ_2 é aproximadamente 3 vezes o parâmetro de β (2,94) (79) ou 2,96 (80) ou seja, o desajuste é de $0,16\text{Å}^\circ$ ou $0,11\text{Å}^\circ$, para cada célula unitária de γ_2 , isto é, o desajuste é de 1,9% ou 1,33%. É possível, então, a precipitação de γ_2 com elevado grau de coerência na fase β .

Pode-se inferir que se o reticulado de γ_2 tiver relações de orientação favoráveis com o reticulado de β ou β_1 , as interfaces γ_2/β ou γ_2/β_1 devem ser de baixa energia em qualquer direção. Isto explica a precipitação de γ_2 proeutóide na decomposição da fase β , na forma de glóbulos, os quais frequentemente apresentam instabilidade de crescimento, dando origem a rosetas ou dendritas.

Se a fase α formada por transformação *in situ* tiver relações cristalográficas correspondentes a interfaces de baixa energia com a fase β_1 , a fase γ_2 , que precipita coerentemente na fase β_1 , deve ter relações cristalográficas com a fase α , e portanto devem haver direções em que a interface α/γ_2 é de baixa energia, com a α/β_1 . Este fato explicaria o aperfeiçoamento das interfaces α/γ_2 com tempos crescentes, coalescendo e formando lamelas contínuas, que ficam cada vez mais lisas e retas, ao invés de esferoidizar.

Sabe-se que a fase α pode ter relações cristalográficas com γ_2 que correspondam a interfaces α/γ_2 de muito baixa energia, na precipitação eutetóide perlítica, como mostram estudos de esferoidização de perlitas de Cu-Al (87)

Uma outra forma de explicar a origem das relações de orientação entre γ_2 e α é supor que a fase γ_2 nucleie nas interfaces α/β_1 , coerente com a fase α formada in situ. Neste caso a fase γ_2 teria também relações cristalográficas com β_1 , herdada da fase α . A hipótese de que as relações entre α e γ_2 originem-se da nucleação heterogênea de γ_2 nas interfaces α/β_1 não pôde ser confirmada metalograficamente; encontrou-se glóbulos ou dendritas de γ_2 em contacto com a interface α/β_1 e glóbulos isolados no interior das lamelas de β_1 ; no entanto estes últimos podem corresponder a dendritas de γ_2 nucleadas na interface α/β_1 em uma região superior ou inferior ao plano de polimento. Tanto a hipótese de nucleação heterogênea na interface α/β_1 quanto a de nucleação no interior de β_1 levam à relações cristalográficas entre α e γ_2 que implicam em interfaces de baixa energia.

A possibilidade da morfologia de γ_2 ser simplesmente imposta pela morfologia de α e β_1 iniciais deve ser descartada face ao comportamento por longos períodos. Se não houvessem interfaces de baixa energia entre α e γ_2 , em algumas direções, os tratamentos prolongados teriam resultado em algum grau de esferoidização da estrutura $\alpha + \gamma_2$. O que se observa é o contrário: as interfaces α/γ_2 ficam cada vez mais retas e lisas, indicando a existência de cúspides no D.P.E.S.

Uma forma de testar a presença destas relações cristalográficas da fase β_1 com γ_2 seria estudar a reação $\gamma_2 \rightarrow \beta$ quanto à morfologia das fases. Para isto, realizou

se a solubilização no campo $\alpha + \beta$ da estrutura obtida por revenido a 520°C por 90 minutos, da liga B (Experiência III)

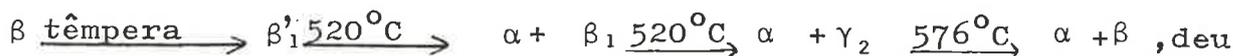
4. A solubilização no campo $\alpha + \beta$ a partir da estrutura $\alpha + \gamma_2$ obtida por revenido a 520°C .

A nucleação e o crescimento da fase β no interior da fase γ_2 , sem instabilizar as interfaces com a fase α que permanecem retas, vem confirmar hipóteses anteriormente formuladas sobre as relações entre as fases. Nesta experiência não ocorre nucleação de β na forma de glóbulos no interior de α , como na Experiência II; as interfaces α / γ_2 passam a ser α / β sem apresentarem instabilidade e a morfologia mostra ainda a influência da morfologia da martensita.

Os glóbulos β que crescem no interior da fase γ_2 podem ter nucleado heterogeneamente na interface α / γ_2 ou nucleado no interior de γ_2 ; em ambos os casos as relações / cristalográficas seriam análogas. Não foi possível determinar metalograficamente o local da nucleação.

Apesar de haver nucleação de vários glóbulos de fase β em cada lamela de γ_2 , os diversos núcleos de β devem ter a mesma orientação cristalográfica, pois coalescem sem deixar vestígios de contornos de grão β / β (os quais seriam visíveis pela observação com luz polarizada). Além disto a nova fase β é delimitada pelos contornos de grão da antiga fase β , onde ocorre o crescimento de alotriomorfos de α .

Este fato indica que a cadeia de reações:



origem a fase β com a mesma orientação no espaço que a fase β original. Resultados análogos foram obtidos na solubilização a mesma temperatura de estrutura $\alpha + \gamma_2$ obtida pelo recozimento da fase β de alta temperatura (82).

C O N C L U S Õ E S

1 - No revenido a 520°C da martensita β_1' de Cu-11,3% Al e Cu-11,7% Al ocorrem as seguintes reações:

- a) Precipitação de alotriomorfos de fase α em contornos de grão.
- b) Reversão da martensita β_1' para fase β_1
- c) Transformação in situ da martensita β_1' em fase α supersaturada, que gradualmente passa a fase α de equilíbrio
- d) Decomposição da fase β_1 em fase γ_2 e fase α obtendo-se uma estrutura final $\alpha + \gamma_2$.

A fase α resultante da transformação in situ, mantém os planos de hábito e outros aspectos morfológicos da martensita que lhe deu origem, e tem interfaces retas com a fase β_1 .

A fase γ_2 precipita em β_1 na forma de glóbulos, que coalescem formando lamelas entre as plaquetas de α .

As lamelas de γ_2 tem inicialmente interfaces irregulares com a fase α ; com tempos crescentes estas interfaces tornam-se mais retas e lisas. Não ocorre esferoidização nem coalescimento da estrutura $\alpha + \gamma_2$ para os tempos estudados, mantendo-se a morfologia herdada da martensita.

Estes resultados podem ser explicados pela existência de interfaces α / β_1 e α / γ_2 de baixa energia.

2 - Na solubilização a 650° da martensita β_1 de Cu II, 3%A1 ocorrem as seguintes reações:

- a) Precipitação de alotriomorfos de fase α em contornos de grão
- b) Reversão da martensita β_1 para fase β .
- c) Transformação in situ da martensita β_1 em fase α supersaturada que gradualmente passa a fase α , obtendo-se uma estrutura final $\alpha + \beta$.

A fase α resultante da transformação in situ mantém os planos de hábito da martensita. As interfaces α/β são planas durante a transformação in situ. A seguir esta interface torna-se irregular, correspondendo ao aumento da fração de fase β e finalmente as interfaces α/β voltam a ser planas.

Com longos períodos de tratamento, a interface α/β permanece plana e ocorre coalescimento da estrutura $\alpha + \beta$, obtendo-se poucas plaquetas muito grandes e alotriomorfos em contorno de grão. Cada grão da antiga fase β volta a ser um grão da fase β revertida. A martensita formada na fase β pelo resfriamento da estrutura $\alpha + \beta$ tem planos de hábito paralelos aos das plaquetas de α .

Esta evolução pode ser explicada pela formação de interfaces α/β de baixa energia na sequência de reações.

3 - Na solubilização a 576°C da estrutura $\alpha + \gamma_2$ obtida por revenido a 520°C durante 90 min. da martensita β_1 ocorrem as seguintes reações:

a) Precipitação de fase β no interior da fase γ_2 até dissolução completa da fase γ_2 .

b) Dissolução parcial da fase α na fase β .

obtendo-se uma estrutura final $\alpha + \beta$.

A fase β cresce no interior das lamelas de γ_2 , inicialmente na forma de glóbulos. As plaquetas de fase α são parcialmente dissolvidas pela fase β que se torna a fase matriz. As interfaces α/β são planas, e as plaquetas de fase α mantêm os planos de hábito herdados da martensita.

Não se observa o aparecimento de novos contornos de grão β/β além do antigo contorno de β no qual precipitam alotriomorfos de α . A martensita formada na fase β pelo resfriamento da estrutura $\alpha + \beta$ tem planos de hábito paralelos ao das plaquetas de α . Esta evolução pode ser explicada pela formação de interfaces β/γ_2 e α/β de baixa energia no decorrer da reação.

B I B L I O G R A F I A

- (1) PORTEVIN, A. e ARNOU, G. - "Sur le Revenu des Bronzes D'Aluminium"
C.R.Ac.Sc. de Paris, v.68, p.511, 1912
- (2) GRENET, M.L. - "La Trempe des Bronzes"
Rev. de Metal. v.8, p.108, 1911
- (3) MATSUDA, I. - "On the Quenching and Tempering of Brass, Bronze and Aluminium Bronze"
Jour. of the Inst of Met., v.34:1, p.108, 1928
- (4) AARONSON, H.I.; AARON, H.B. e KINSMAN, K.R. - "Origins of Microstructure Resulting from Precipitation"
Metallograph, v. 4, p.1, 1971
- (5) AARONSON, H.I. - "The Proeutectoid Ferrite and the Proeutectoid Cementite Reactions" em Decomposition of Austenite by Diffusional Processes
Ed.por ZACKAY, V.F. e AARONSON, H.I.
Interscience Publishers, p.387, 1962
- (6) MARTIN, J.W. e DOHERTY, R.D. - "Stability of Microstructure in Metallic Systems"
Cambridge University Press, 1976
- (7) HANSEN, M. e ANDERKO, K. - "Constitution of Binary Alloys"
Mc.Graw-Hill, 1958

- (8) PIESKE, A. "Morfologia e Formação da Perlita em Ligas Co-
bre-Alumínio"
Tese de doutorado E.P.USP, 1970
- (9) MOON, J.R. e GARWOOD, R.D. - "Transformations during Con-
tinuous Cooling of the β phase in Copper-Alu-
minium Alloys"
Jour. of the Inst. of Met., V.96, p.17, 1968
- (10) KLIER, E.P. e GRIMKO, S.M. - "Transformations in Beta Cu-Al
Alloys"
Trans.AIME, v.185, p.611, 1949
- (11) SMITH, C.S. e LINDLIEF, W.E. - "A Micrographic Study of the
Decomposition of the β phase in the Copper-Alu-
minium System"
Trans. AIME, v.69, p.104, 1933
- (12) SWANN, P.R e WARLIMONT, H. - "The Isothermal Ordering of a
Beta Copper-Aluminium Alloy"
Acta.Met., V.10, p.903, 1962
- (13) SWANN, P.R. e WARLIMONT, H. - "The Electron Metallography and
Crystallography of Copper-Aluminium Alloys"
Acta Met., v.11, p.511, 1963
- (14) THOMAS, D.L. - "Metastable systems Involving Beta and Beta 1
phases in Copper-Aluminium Alloys"
Jour. of the Inst. of Met., v.94, p.250, 1966
- (15) HAYNES, R. - "Isothermal Transformations of Hypo-eutectoid
Aluminium Bronzes"
Jour. of the Inst. of Met., v.82, p.493, 1953

- 10 -
- (16) HAYNES, R. - "Isothermal Transformations of Eutectoid Aluminium Bronzes"
Jour. of the Inst. of Met., v.83, p.105, 1954
- (17) PIÉSKE, A. - "Relação entre Reação Ordem-Desordem e Reação Eutetóide em Ligas Cu-Al"
Metalurgia ABM, v.28, n°173, p.261, 1972
- (18) MASSALSKY, T.B. - "Massive Transformations" in Phase Transformations A.S.M. Seminar, p.433, 1970
- (19) GRENNINGER, A.B. - "The Martensite Transformation in Beta Copper-Aluminium Alloys"
Trans. AIME, v.133, p.204, 1939
- (20) NAKANISHI, N. - Trans. Japan Inst. Metals, v.2, p.79, 1961
citado em (13)
- (21) WASSERMAN, G. - Metallwirtschaft V.13, p.133, 1934 e
KURDJUMOV, G.V, Jour. Thec. Phys. URSS, v.18 p.999, 1948
citados em (23)
- (22) NISHIYAMA, Z. e KAJIWARA, S. - "Electron Microscope Study of the Crystal Structure of the Martensite in a Copper-Aluminium Alloy"
Jap.Jour. Appl.phys., v.2, n°8, p.478, 1963
- (23) WARLIMONT, H. e DELAEY, L. - "Martensite Transformations in Copper-Silver and Gold-Based Alloys"
Progress in Materials Science v.18, editado por Chalmers, B.; Christian, J.W. e Massalsky, T.B.
Pergamon Press, 1974
- (24) SWANN, P.R. - "Dislocation Arrangements in Face-Centered

cubic Metals and Alloys" em
Electron Microscopy and Strength of crystals,
ed. por Thomas, G. e Washburn, J., Interscience
Publisher pp. 131-181, 1963

- (25) TAS, H.; DELAEY, L. e DERUYTERE, A. - "The Self-Accomodating
Character of the β_1 Copper-Aluminium Martensite"
Met.Trans., v. 4, p.2833, 1973
- (26) LEMAITRE, F. e GOBIN, F. - "Contribution à l'étude du Durci
sissement dans les Alliages Cuivre-aluminium In-
dustriels"
Mémoire Scientifiques Rév.Metallurg - V. 65
n° 10, p.751, 1968
- (27) BRUNHOBER, E. - Giesserei, n°22, 1958
citado em (28)
- (28) REVERCHON, F. - "Traitement Thermiques du Cuivre et ses
Alliages"
Cuivre Development Association, 1969
- (29) PETTY, E.R. e O'NEILL, H. - "Hardness and Structural Transfor
mations in Eutectoid Copper-Aluminium and /
Copper-Berilium Alloys"
Jour. of the Inst. of Met., v.89, p.281, 1960
- (30) PORTEVIN, A. e ARNOU, G. - "Traitements Thermiques des Bronze
s d'Aluminium"
Rev. de Met., Mémoires v.13, p.101, 1916
- (31) PORTEVIN, A. e CHEVENARD, N. - "Complexité des Phénomènes

de Trempe de Certaines Alliages"

C.R. Ac. Sc. Paris, v.82, p.1143, 1926

- (32) BOULDOIRES - "Étude sur les Bronzes d'Aluminium"
Rev. de Met., Mémoires, XXIV, p.357, 1927
- (33) COPE, R.G. - "The Tempering of Martensite in Copper-Aluminium Alloys"
Jour. of the Inst. of Met., v.87, p.130, 1958
- (34) WEST, R.F. e THOMAS, D.L. - "Some Observations on Constitutional Changes in Copper-Aluminium Alloys at Temperatures Below that of the $\beta \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$ Eutectoid"
Jour. of the Inst. of Met. v.83, p.505, 1954
- (35) DELAEY, L. e LEFÉVER, I. - "Das Anla β Verhalten von Martensitischen Kupfer-Aluminium - Legierung"
Metallwirtschaft, v.11, p.1085, 1973
- (36) KAUFMAN, L. e COHEN, M. - "Thermodynamics and Kinetics of Martensite Transformations"
Progress in Metal Physics, n° 7, p.206, ed. Chalmers, B. e King, R.
- (37) KAJIWARA, S e NISHIYAMA, Z., - "The Orientation Relationships and Crystal habits in the Martensite Transformation of a Cu-Al Alloy"
Jap.Jour. of App. phys., v.3, n° 12, 1964
- (38) GOVILA, R.K. - "Tempering of Martensite in the Cu-Zn-Ga System"
Acta Met., v.12, p.273, 1964
- (39) DELAEY, L e WARLIMONT, H. - "Die Diffusionslosen Umwandlung

der β phase in Kupferzinc - gallium - legierung
II, Konzentration sabhangigkeit der martensits-
strukturen und Temperverhalten"

Zeit fur Metall, v.57, p.793, 1966

- (40) GARWOOD, R.D. - "Bainitic Transformations in Copper-zinc
and copper-aluminium Alloys"
Physical Properties of Martensite and Bainite,
Report n^o 93, p.90, 1965
The Iron and Steel Institute
- (41) GARWOOD, R.D. - "The Bainitic Transformation of the Beta
Phase in Copper-Zinc Alloys"
Jour. of the Inst. of Met., V.83, p.64, 1954
- (42) FLEWITT, P.E.J. e TOWNER, J.M. - "The decomposition of Beta
Prime in Copper-Zinc Alloys"
Jour. of the Inst. of Met., v.95, p.273, 1967
- (43) WAGNER, C.N.J. e HELION, S.C. - "X-Ray Measurements of
stacking faults and internal Strains in
Cu-Zn and Cu-Sn"
Journ.Appl.Physics, V.36, p.2830, 1965
- (44) HORNBOGEN, E. e WARLIMONT, H. - "Die Bainitische Umwandlung
der β -Messings"
Acta Met. , v. 15, p.943, 1967
- (45) CORNELIS, I e WAYMAN, C.M. - "Phase Transformations in Me-
tastable β Cu-Zn Alloys II. Isothermal Transfor-
mations"
Acta Met., v.22,p.301, 1974
- (46) CORNELIS, I e WAYMAN, C.M. - "Composition Change during the

isothermal transformation of β' Cu-Zn"

Scripta Met., v.7, p.579, 1973

- (47) LEFÉVER, I e DELAEY, L. - "The Long Period Superlattice Phases Obtained in Tempered Copper-Aluminium Martensite"
Acta Met., v.20, p.797, 1972
- (48) DUVAL, P. e HAYMAN^N P. - "Structure d'une Nouvelle Phase Ordonnée Obtenue par recuit de la Martensite β' de l'alliage Cu-Al"
C.R. Ac.Sc. de Paris 388, serie B, 1968
- (49) SWANN, P.R. - Referência (24) p.156
- (50) JERATH, R.P. e MACK, D.J. - "The Tempering of Martensite in Copper-Aluminium Alloys"
Jour. of the Inst. of Met., 88 p.221, 1959
- (51) VERA, J.F. - Dissertation, Université de Liège, 1965
citado em (23)
- (52) EL-MENAWATI, L.I.; HUSSEIN, A.A. e EL-MEHAIRY, A.E. -
"The Kinetics and Mechanisms of Isothermal Pearlite Growth in β' Cu-Al Martensite"
Canadian Met.Quart. v.15, nº4, p.347, 1976
- (53) WARLIMONT, H., DELAEY, L.; KRISHMAN, R.V.; TAS, H. - "Thermoelasticity, pseudoelasticity and the Memory effects Associated with Martensitic Transformations"
Jour. of Met. Sciences, 9, pp1521-1555, 1974
- (54) DELAEY, L.; TAS, H. e DERUYTTERE, A. - "Stress-induced phase transformation and the Mechanical Properties of β'_1 Copper-Aluminium Martensite"

Zeit für Metall, v.64, n.12, pp.855-862, 1973

- (55) TAS, H ; DELAEY, L. e DERUYTTERE, A. - "Stress Induced Phase Transformations and the Shape Memory effect in Cu-Al Martensite"
Scripta Met. v.5, p.1117; 1971
- (56) GREENWOOD, G.W. - "Particle Coarsening" em The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids"
Inst. of Met. Report n.33, p.103, 1969
- (57) HERRING, C. - citado por CAHN, J.W., e HOFFMAN, D.W. em "A Vector Thermodynamics for Anisotropic Surfaces II - curved and faceted Surfaces"
Acta Met. v.22, p.1205, oct.1974
- (58) CHRISTIAN, J.W. - The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Part I - Equilibrium and General Kinetic Theory.
Pergamon Press, 2^a ed., p.154, 1975
- (59) JOHNSON, C.A. - "Generalization of the Gibbs-Thompson Equations", Surface Science, 3, p.429, 1965
- (60) FERRANTE, M. e DOHERTY, R.D. - "On the Precipitate Growth Kinetics in Aluminium-Silver Alloys"
Scripta Met., v.10, p.1059, 1976.
- (61) SPEICH, G.R. e ORIANI, R.A. - "The Rate of Coarsening of Copper Precipitates in an Alpha-Iron Matrix"
Trans. AIME, v.233, p.623, 1965
- (62) BOYD, J.D. e NICHOLSON, R.B. - "The Coarsening Behaviour of

- θ and θ' precipitates in two Al-Cu Alloys"
Acta Met, v.19, p.1379, 1971
- (63) VAN VLACK, L.H. - "Intergranular Energy of Iron and some
Iron Alloys"
Trans. AIME, v.191, p.251, 1951
- (64) SMITH, C.S. - " Microstructure"
Trans. ASM, V.45, p.533, 1953
- (65) SANKARAM, R. e LAIRD, C. - " Interfacial Structure of Plate
Like Precipitates"
Philosophical Magazine, p.179, 1975
- (66) CHRISTIAN, J.W. - "The Theory of Phase Transformations in
Metals and Alloys"
Pergamon Press, p.332, 1965
- (67) CHRISTIAN, J.W. - Referência (66) p.900
- (68) MULLINS, W.W. e SEKERKA, R.E. "Morphological Stability of a
Particle Growing by Diffusion or Heat Flow"
Jour. of Appl. Physics, v.34, nº2, p.323, 1963
- (69) SHEWMON, P.G. - "Interfacial Stability in Solid Transforma-
tions"
Trans. AIME, v.233, p.736, 1965
- (70) MEHL, R.F. e MARZKE, O.T. - citado na referência (4)
Trans. AIME, v.93, p.123, 1931
- (71) CHRISTIAN, J.W. - "The Theory of Transformations in Metals
and Alloys" Part I
Pergamon Press, p.326, 1975

- (72) OTSUKA, K. e WAYMAN, C.M. - "On the Shape Memory Effect in Internally Faulted Martensites"
Scripta Met., v.9, p.1017, 1975
- (73) CHAKRAVORTY, S. e WAYMAN, C.M. - "Electron Microscopy of Internally Faulted Cu-Zn-Al Martensite"
Acta Met., v.25, p.989, 1977
- (74) GARWOOD, R.D. - "Martensite and Massive Transformations in Non-ferrous Alloys" em
Martensite ed. Petty, E.R., Longman p.111, 1970
- (75) GOLDENSTEIN, H. e FALLEIROS, I.G.S. - "Relatório nº1 à FAPESP de 01/03/75 - 31/08/75
Processo 19 - Tecnol. Industriais 73/1026-R
Mestrado II
- (76) GOLDENSTEIN, H. e FALLEIROS, I.G.S. e TSCHIPTSCHIN, A.P.
"Morfologia de fase α proeutetóide do Sistema Cu-Al". Resumos,
28º Reunião Anual da S.B.P.C. p.825, 1976
- (77) MACKEN, P.J. e SMITH, A.A. - "The Aluminium Bronzes, Properties and Production Process" - Copper Development Association
Publication n. 31, p.199, 1966
- (78) ASUNDI, M.K. e WEST, D.R.F. - "Diffusion in the β phase of the Copper-Aluminium System"
Jour. of the Inst. of Met, p.428, 1964
- (79) PEARSON, W.B. - A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys."
Pergamon Press, 1967

- (80) SMITHEL'S, C.J. - Metals Reference Book
Plenum Press, 1967
- (81) LINDEN, G. - "Microstructures and Mechanical Properties of
the Phases in Cu-Rich Cu-Al Alloys, Part II"
Praktische Metallographie, v.9, p.457, 1972
- (82) GOLDENSTEIN, H. e FALLEIROS, I.G.S. - "Algumas Reações do
Revenido da Martensita β_1 de Cu-Al"
32º Congresso Anual da ABM, 1977, São Paulo.

