



Relatório final de Iniciação Científica.

Efeito de envelhecimento a 550 °C na dureza de liga cuproníquel Cu10Ni com diferentes adições de alumínio.

Candidata: Marcela Caroline Antunes

marcela.antunes@gmail.com

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

18.07.2007

Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos

CDMatM-FEI

Centro Universitário da FEI

Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros

Resumo.

Este trabalho tem como objetivo o estudo da influência do envelhecimento a 550°C na dureza e microestrutura de liga cuproníquel (Cu10Ni) com adição de diferentes teores de alumínio. Após todos os processos necessários para se obter as microestruturas desejadas, compararam-se as micrografias das amostras solubilizadas e envelhecidas em diferentes tempos de tratamento, notado-se a formação de precipitado no contorno de grão. Obteve-se também, as curvas de envelhecimento a 550°C, em que foi possível notar a máxima dureza para a liga Cu-Ni10,14-Al3,17 em 16 horas de tratamento, já para as ligas Cu-Ni10,14-Al3,17 e Cu-Ni11,1-Al7,39 este valor máximo de dureza foi obtido com um tempo menor de tratamento, em 8 horas. Este maior tempo para atingir a máxima dureza na liga Cu-Ni10,14-Al3,17 pode ser explicado pela menor concentração do elemento formador de precipitado, o alumínio, o que dificultaria a precipitação. Nota-se também que o aumento na dureza da liga Cu-Ni10,14-Al3,17 para liga Cu-Ni13,04-Al0,75 é bastante significativo, isso se dá devido a possibilidade de uma maior quantidade de fase precipitada na liga Cu-Ni10,14-Al3,17. Porém diferente do esperado, a dureza da liga Cu-Ni11,1-Al7,39 é menor do que a liga Cu-Ni10,14-Al3,17 pois há em ambas a mesma fração de fase precipitada, devido à presença em maior quantidade de níquel não dissolvido durante a fundição na liga Cu-Ni11,1-Al7,39.

Palavras-chave: Liga Cuproníquel, Tratamentos térmicos Envelhecimento

1. Objetivo.

Este trabalho tem como objetivo o estudo da influência do envelhecimento a 550 °C na dureza e microestrutura de liga cuproníquel (Cu10Ni) com adição de diferentes teores de alumínio.

2. Revisão bibliográfica.

2.1. Cuproníqueis.

O cobre é um dos primeiros metais utilizado pela humanidade, e isso é devido a sua metalurgia, visto que o cobre é facilmente extraído de seu minério. Conhecido há mais de 5.000 anos, ainda hoje é um dos metais com mais larga aplicação, sendo a mais comum em fios e cabos da rede elétrica.^[1]

O cobre comercialmente puro possui uma alta condutividade elétrica e térmica, resistência mecânica moderada, alta tenacidade, boa resistência à corrosão microbológica (*biofouling*), muito dúctil e maleável, podendo da mesma forma que o ouro e prata atingir 90 % de deformação sem recozimento intermediário ^[2].

Devido a essa alta trabalhabilidade (ductilidade) e baixa resistência, houve a necessidade de aumentar a resistência mecânica do cobre sem reduzir muito sua condutividade térmica, para isso adicionam-se metais como zinco estanho, prata, níquel, ferro, alumínio, silício e outros.^[3]

A adição de níquel ao cobre é benéfica não só para aumentar a dureza como também para melhorar resistência à corrosão. Devido a essas excelentes propriedades, ligas de cobre e níquel, conhecidas com cuproníqueis, são utilizadas em trocadores de calor e condensadores em sistemas de refrigeração e resfriamento, que usam tanto água doce quando água do mar^[4].

Dentre elas, as ligas mais usadas são Cu-10Ni, contendo um pequeno teor de ferro e manganês para melhorar a resistência à corrosão-erosão pela ação da água, inclusive a água do mar. É uma liga que possui boa resistência à corrosão sob tensão, boa conformabilidade a frio e a quente e boa soldabilidade. É produzida geralmente na forma de placas, chapas e tubos.

Na indústria química é usada em tubos e placas condensadoras em serviços leves, aquecedores e evaporadores de sistemas de alimentação de água de usinas de energia, de açúcar e de dessalinização de água do mar. Na construção naval esta liga é usada em aplicações bem semelhantes às mencionadas anteriormente, e na construção mecânica tem como aplicação mais comum a fabricação de cabos e tubos usados em linhas hidráulicas e pneumáticas ^[2].

Outra liga cuproníquel comercial é o “Nibron Special”, que possui uma alta resistência mecânica obtida por precipitação (normalmente acima de 700MPa) com alta resistência a corrosão na água do mar [5]. Essas propriedades são garantidas pelo elevado grau de pureza da liga. Proporcionando a maior resistência a corrosão em ambientes marinhos do mercado.

Estudos mostram que a soldabilidade das ligas Nibron é ainda discutida. Essa liga pode ser usada em temperaturas acima de 250°C, sem alterar suas propriedades mecânicas. Sua ductilidade não é afetada em temperaturas mais baixas, porém sua rigidez é menor. A liga está em desenvolvimento para melhorar a estrutura metalúrgica e as propriedades mecânicas, mas já é utilizada com sucesso na área de exploração de óleo e gás, na indústria aeroespacial e na engenharia mecânica na área de aviação [5].

Além da “Nibron Special”, há outras ligas em estudo, como a liga CuNi10Al₃, mostrando que ligas com 50% de deformação plástica e resfriada em água apresentam um rápido endurecimento e estabilização em durezas de aproximadamente 260HV (tratamento B), já ligas só resfriadas em água e envelhecidas a 500°C apresentam um lento crescimento da dureza em relação ao tempo de tratamento (tratamento A), e ligas resfriadas lentamente até a temperatura de tratamento (tratamento C) também endurecem rapidamente porém a máxima dureza obtida é menor que a trabalhada a frio, próxima de 230HV [6], como mostra a figura 1.

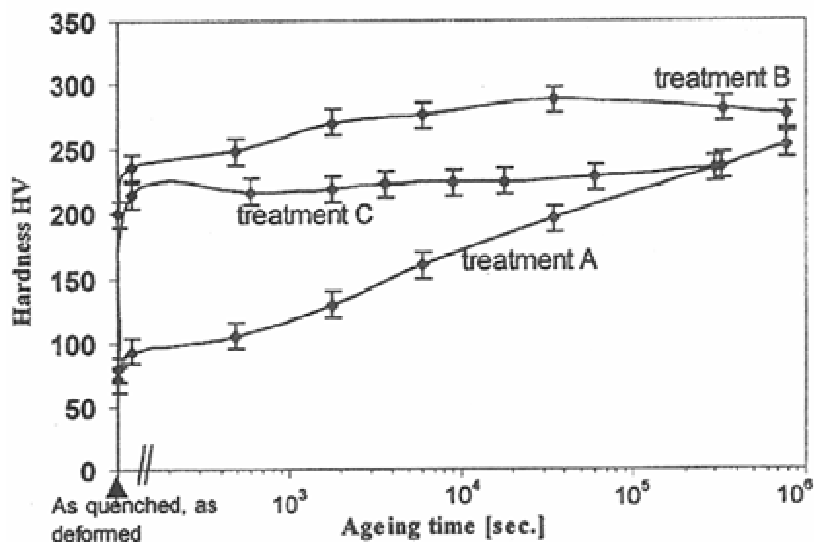


Figura 1: Curva de dureza Vickers por tempo de envelhecimento de ligas CuNi10Al₃ [6].

As ligas cuproníqueis são caracterizadas por apresentar solubilidade sólida extensa de um metal no outro, onde ocorre uma substituição direta de um tipo de átomo por outro, de forma que os átomos de soluto se localizem em posições normalmente ocupadas por átomos de solvente ^[7], o esquema desse tipo de solução sólida é mostrado na figura 2.

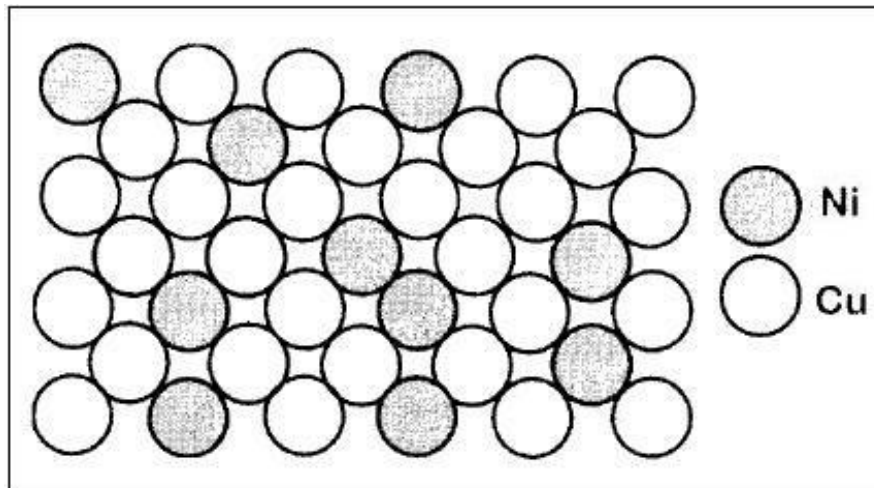


Figura 2: Esquema de solução sólida substitucional de níquel em cobre.

Segundo Hume-Rothery só poderá ocorrer solubilidade sólida extensa de um metal no outro, quando a diferença entre o diâmetro dos átomos for inferior a 15%. Esse critério de solubilidade é conhecido como fator de tamanho e se relaciona diretamente com as deformações introduzidas pelo átomo de soluto do solvente ^[7]. No caso, os átomos de um cristal de cobre poro têm diâmetro aparente, aproximadamente, 2,5% maior que os de um cristal de níquel puro, com isso espera-se solubilidade completa.

A diferença entre os diâmetros não é o único fator que determina o alto grau de solubilidade, há também o efeito da posição relativa dos elementos na série eletroquímica (valência química tanto do cobre quanto do níquel é de + 2) e se os elementos possuem o mesmo tipo de reticulado cristalino, no caso o cobre e níquel, apresentam estruturas cristalinas CFC (cúbica de fase centrada) ^[7].

Esse fator tem grande significado prático, por tornar possível o endurecimento por precipitação, ou envelhecimento, um dos processos mais importantes de endurecimento dos metais ^[7].

Esta propriedade, solubilidade sólida extensa, pode ser confirmada através do diagrama de fase cobre-níquel, visto na figura 3 [8]. Nele é observado que abaixo de 354.5°C existe um intervalo de miscibilidade, que pode ser caracterizado por apresentar dois sólidos, α_1 e α_2 , com a mesma estrutura (CFC), porém com concentrações e propriedades distintas.

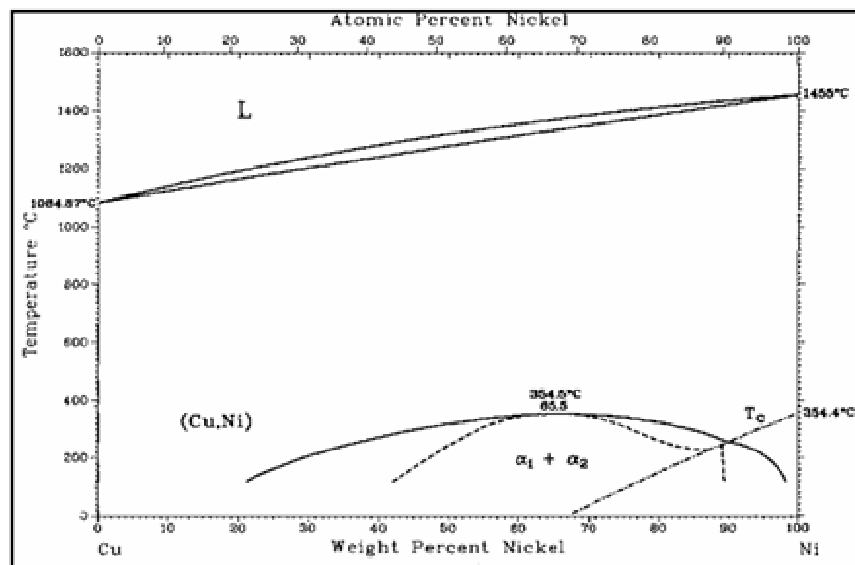


Figura 3: Diagrama de fase Cu-Ni [8].

A presença do soluto na solução sólida causa uma deformação no reticulado cristalino da matriz, devido à diferença de diâmetros atômicos, que no caso de ligas cuproníqueis esta diferença é bem pequena. Há um posicionamento preferencial dos átomos de soluto em regiões de tração e compressão, associadas às discordâncias em cunha, e essas associações levam a uma maior dificuldade da discordância se movimentar, proporcionando um aumento na resistência mecânica da liga [9].

Entretanto, ao adicionar alumínio, o diagrama de fases passa a ser um ternário, como na figura 4 [10], que mostra o ternário Cu-Ni-Al numa isoterma de 500°C. Nesta figura, nota-se que as ligas 90Cu-10Ni, apresentam uma fase só, representada por α . Conforme o teor de Al aumenta, precipita uma nova fase, a Ni_3Al .

O raio atômico do cobre é 44% maior do o do alumínio, e sua valência química é + 3. Com isso, o alumínio não forma com o cobre ligas com solubilidade completa.

Pode-se dizer que um aumento na dureza é sinônimo de uma maior dificuldade de movimentação das discordâncias. Assim, para uma discordância passar por precipitados ou se movimentar entre eles, deve haver um aumento de tensão. Portanto, uma nova fase precipitada leva ao endurecimento da liga^[7].

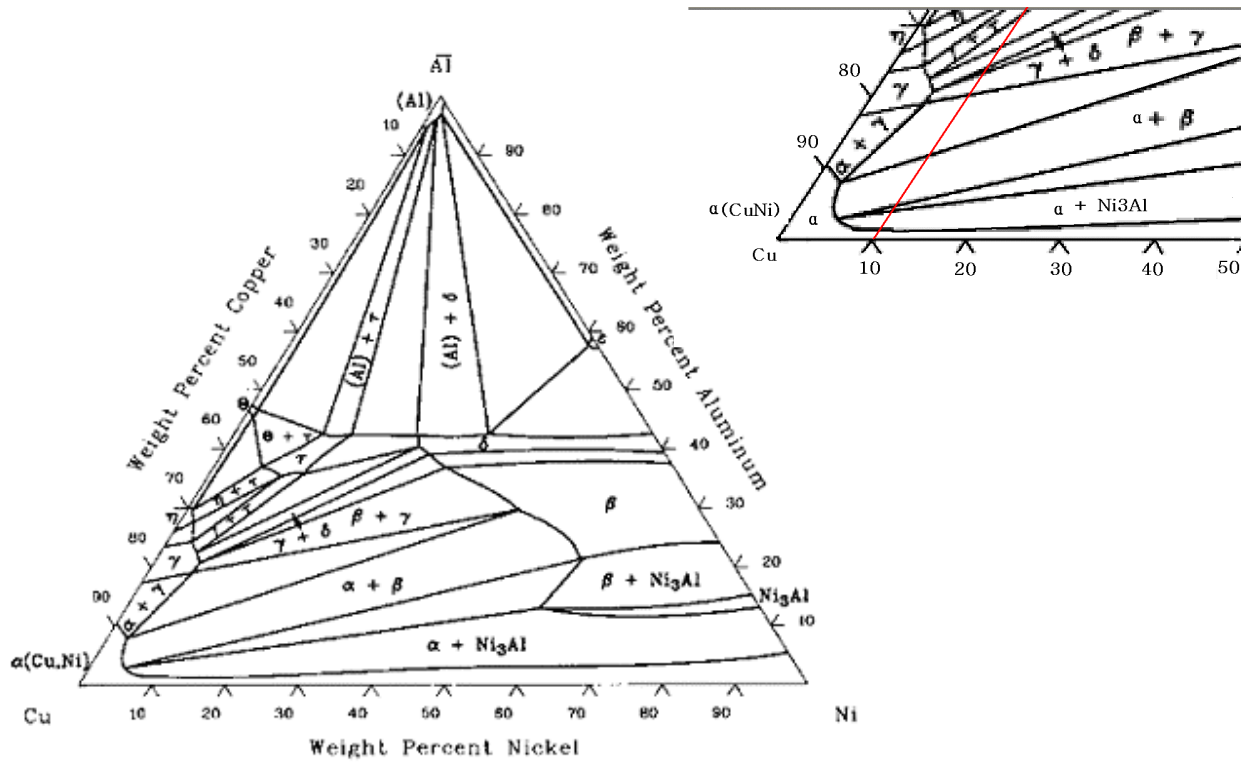


Figura 4: Ternário a 500°C do sistema Cu-Ni-Al^[10].

2.3. Tratamentos térmicos.

2.3.1. Solubilização e Precipitação.

Uma liga convencional é aquecida a uma temperatura em que uma segunda fase, em geral presente em pequenas quantidades, dissolve-se na fase mais abundante. O metal é mantido nessa temperatura até que se obtenha uma solução homogênea, e a seguir, é resfriado rapidamente até uma temperatura mais baixa para que se atinja uma condição de supersaturação [7]. Este ciclo de tratamento térmico é chamado de tratamento de solubilização.

Considerando uma liga cuproníquel com 10% de níquel em massa e teores entre 1 e 7 % em massa de alumínio, que esta em equilíbrio à temperatura de 500°C. Este alumínio esta na forma Ni_3Al precipitada, exceto para porcentagem de alumínio inferiores a aproximadamente 0,9%, em que todos os elementos estão na fase α .

Supondo que a essa temperatura, a concentração de equilíbrio de alumínio em solução sólida seja de 0,9%, menor do que o teor de alumínio das ligas, por isso haverá fase precipitada. Este precipitado, que é estável á temperatura de 500°C, deixar de ser á 900°C, pois nesta temperatura o teor de alumínio em questão, de 1 a 7%, está em solução sólida [7], como já visto na figura 5.

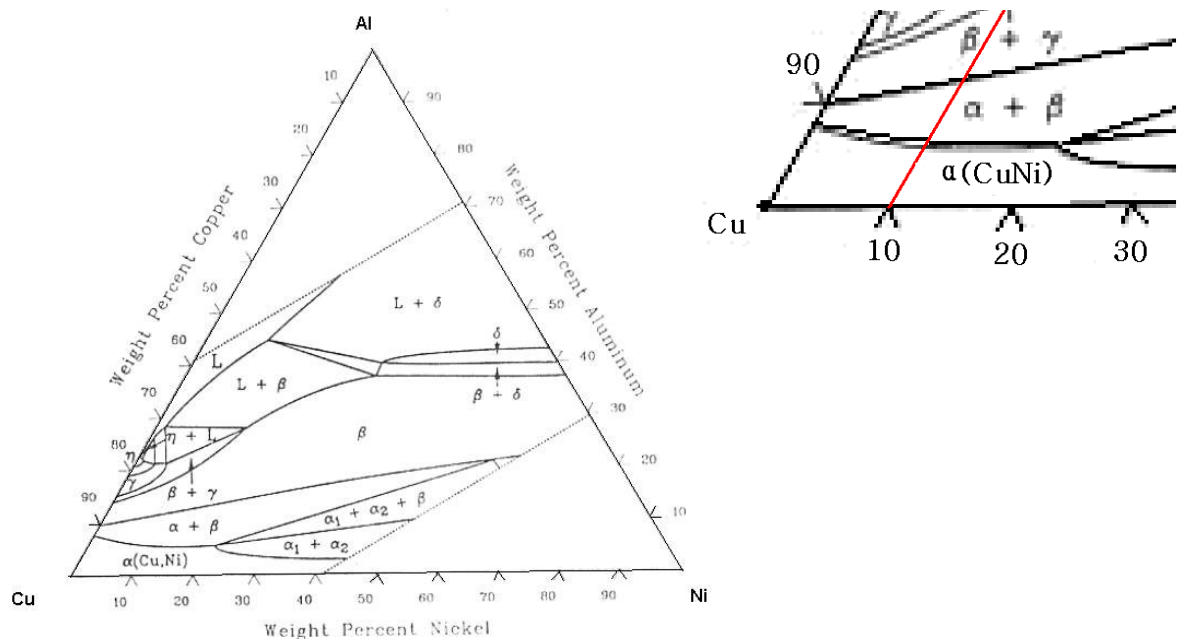


Figura 5: Ternário a 900°C do sistema Cu-Ni-Al [11].

Como a concentração de equilíbrio é menor que o teor de alumínio da liga, o precipitado desaparece completamente se a liga for mantida em temperatura elevada por um tempo suficientemente longo, dissolvendo-se e cedendo seus átomos de alumínio e níquel para a solução sólida, denominada fase α , que não é uma solução saturada a 900°C.

Através de um resfriamento brusco que impede a difusão dos átomos de alumínio e retém parte das lacunas, a solução inicialmente estável e homogênea, passa a uma solução extremamente supersaturada e instável. A precipitação desse excesso de alumínio reduz significativamente a energia livre do sistema e assim pode-se esperar que ocorra do modo espontâneo nessas condições^[7].

O tratamento térmico de envelhecimento é exemplo de condições apropriadas para a formação de precipitados, pois favorece a difusão, como o aumento da temperatura^[7]. As mudanças estruturais dos sistemas metálicos supersaturados ocorrem por nucleação e crescimento, através da precipitação de uma nova fase.

O efeito mais importante da precipitação da segunda fase é o endurecimento da matriz, mostrado, normalmente por uma curva de envelhecimento^[7]. A formação e o início de crescimento dos núcleos durante a precipitação são complicados de se explicar. Uma explicação é que através da movimentação das lacunas, os átomos que estavam espalhados pela matriz, se agrupam formando uma nova fase. Se isto ocorre em contornos de grão ou em qualquer defeito cristalino, tem-se nucleação heterogênea; se ocorre indistintamente em qualquer região do material tem-se predominância de nucleação homogênea, que é consideravelmente mais difícil de ocorrer.

Um assunto de grande interesse é a formação e o início de crescimento dos núcleos durante a precipitação. Em muitos casos, a fase precipitada não se origina com sua estrutura final, mas pode apresentar várias estruturas cristalinas intermediárias, antes que se desenvolva o precipitado final.

Uma partícula precipitada pode nuclear-se de dois modos. Ela pode formar-se nos defeitos cristalinos, tais como discordâncias, nós de discordâncias, partículas de impurezas ou descontinuidades nos contornos de grão. Esse processo, conhecido como nucleação heterogênea, consiste na formação mais fácil de uma partícula de segunda fase em defeitos cristalinos^[7]. Por outro lado, a nucleação homogênea é a formação espontânea do núcleo, através de flutuações de composição de soluto. Nela, os átomos de soluto se agrupam no reticulado da matriz e iniciam o crescimento da partícula de segunda fase.

Como a nucleação heterogênea é mais fácil de acontecer, a precipitação tende a ocorrer mais rapidamente nesses locais. Isso pode levar ao superenvelhecimento nos contornos de grão, antes que a precipitação na matriz tenha tido a chance de se completar. Outra consequência da rápida precipitação nos contornos do grão é que as partículas precipitadas podem crescer, resultando em um empobrecimento de solutos nas regiões adjacentes aos contornos ^[7].

2.3.2. Envelhecimento.

Um dos objetivos do tratamento de envelhecimento é obter variação de dureza, mostrado na figura 6, que relaciona dureza e tempo de tratamento. Para se determinar desse tipo de curva, várias amostras são inicialmente solubilizadas, para se obter uma solução sólida supersaturada, e resfriadas bruscamente.

As amostras são então colocadas em um forno e mantidas a uma temperatura intermediária, na qual a difusão é favorecida. Em seguida, elas são retiradas do forno em intervalos regulares e resfriadas, em água, até a temperatura ambiente. Então, as amostras são ensaiadas para a determinação de suas durezas. Os dados obtidos dessa forma são colocados em um gráfico que mostra o efeito do tempo de tratamento de envelhecimento em função da dureza. A dureza aumenta devido à formação de precipitado, em geral, quando maior for a quantidade de precipitado, maior será a dureza máxima e será atingida em um menor tempo.

Pode-se dizer que um aumento de dureza é sinônimo de uma maior dificuldade de movimentação das discordâncias. Quando uma discordância encontra um precipitado, este é uma parreira para sua movimentação, levando ao endurecimento da liga.

A principal característica dessa curva é que ela possui um ponto de máxima dureza para um determinado tempo de tratamento. Ao contrário do que a intuição leva a pensar, a partir de um certo tempo de tratamento a dureza começa a cair, e esse efeito é conhecido por superenvelhecimento ^[7].

O superenvelhecimento é o amolecimento resultante de um prolongado envelhecimento. Pode-se afirmar que ele se relaciona com o crescimento contínuo dos precipitados que ocorre se o metal for mantido na temperatura de tratamento por longos tempos. Isso quer dizer que, partículas maiores continuam a crescer em quanto as partículas menores desaparecem. Com o processo de envelhecimento, o tamanho médio da partícula aumenta, mas o número de partículas decresce ^[7].

O máximo endurecimento está associado a um pequeno tamanho de partícula precipitada e um grande numero de partículas, enquanto o superenvelhecimento está associado a poucas partículas relativamente grandes.

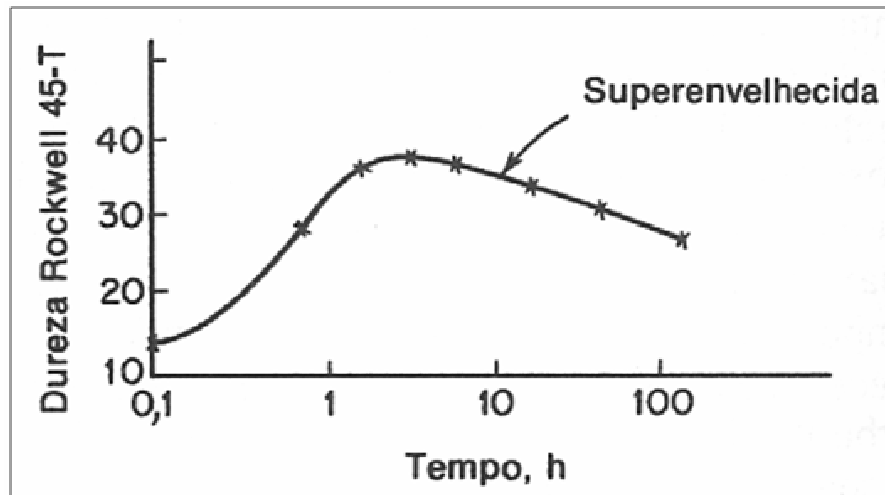


Figura 6: Curva esquematizada da variação da dureza durante o tratamento de envelhecimento [7].

3. Materiais e métodos.

3.1. Preparação das cargas de fundição.

As massas de cada um dos componentes das cargas, inicialmente puros, foram previamente calculadas para que a porcentagem de alumínio variasse entre 1%, 3%, 5% e 7%. Para que esta porcentagem fosse respeitada usou-se uma balança para medir estas massas.

Para uma lingoteira de 55 ml, uma carga inicial com 1% de alumínio continha: 1662g de cobre; 186g de níquel e 18,7g de alumínio. Estes elementos foram misturados em um pote, devidamente identificado. Já para as recargas, padronizou-se que a massa de cobre a adicionar seria de 200g. Na recarga de 3% de alumínio adicionou-se: 200g de cobre; 26,2g de níquel e 35,8g de alumínio, que também foi misturada e reservada. A segunda recarga para que ficasse com 5% de alumínio somou-se: 200g de cobre; 26,3g de níquel e 37,1g de alumínio, e na última, com 7% de alumínio, adicionou-se: 200g de cobre; 26,5g de níquel e 38,4g de alumínio.

A briquetagem consistiu em compactar os elementos inicialmente na forma de pó em pequenos cilindros. Para isso usa-se uma prensa e uma matriz, vista na fotografia 1, onde foram colocados os elementos da liga previamente misturados e através de força de 39kN de compressão exercida no molde obtém-se os briquetes.



Fotografia 1: Prensa hidráulica de duplo efeito de 40 ton de capacidade máxima, com matriz de briquetagem.

3.2. Produção de lingoteira em ‘shell-molding’.

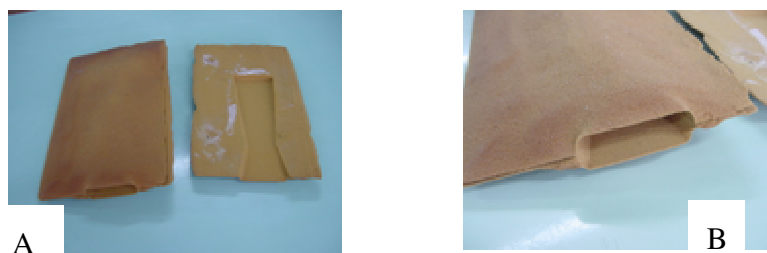
O material depois de fundido foi vazado em uma casca de areia. Para obter esta casca foi necessário fazer um molde de alumínio. Em uma chapa com dimensões de 250 x 300 x 30 mm, foram fixados dois meio-lingotes também de alumínio com 175 x 55 mm e espessura variada. Este lingote teve suas bordas arredondadas para facilitar que a casca de areia soltasse do molde de alumínio. O molde pronto pode ser visto na fotografia 2.



Fotografia 2: Molde em Al para fazer a casca de areia.

Este molde é aquecido em um forno mufla a 250°C. Assim que retirado do forno passou-se um lubrificante de silicone na chapa toda, para facilitar a desmoldagem, em seguida a areia de “shell-molding” (Bentomar), coberta com uma resina polimérica, foi despejada em todo o molde, deixando uma camada mais espessa na base do lingote.

Rapidamente, o molde já com a areia foi recolocado no forno para a cura da resina da areia. Este processo de cura leva em média de 10 a 20 minutos. Em seguida retira-se o molde do forno e a desmoldagem é feita, e com as cascas ainda quentes colam-se as duas partes. Este procedimento foi repetido para a produção de oito cascas, e na fotografia 3 mostra-se uma casca pronta.



Fotografia 3: Casca da areia, (a) antes do fechamento; (b), detalhe do canal de alimentação.

3.3. Fusão das ligas.

O processo de fusão das ligas foi feito em um forno do tipo elevador, mostrado na fotografia 4, a uma temperatura de 1500°C. Os briquetes foram colocados em um cadinho de grafita e levados ao forno. O tempo de permanência do cadinho no forno foi de 20 minutos, esse tempo foi marcado somente após a estabilização da temperatura do forno. O cadinho, contendo o metal líquido, foi retirado do forno com a ajuda de uma tenaz e vazado na lingoteira de areia previamente produzido por "shell-molding". As ligas obtidas na fusão foram analisadas pelo IPEI (Instituto de Pesquisas e Estudos Industriais) do Centro Universitário de FEI como mostra a tabela 1.

Tabela 1: Análises químicas das ligas fundidas.

Amostra	% Ni	% Al
1	13,04	0,73
3	10,14	3,17
5	11,1	7,39
7	12,82	14,13

Das 4 ligas fundidas, optou-se por seguir o estudo com as denominadas 1, 3 e 5 já que a denominada 7 apresenta % de Al muito superior ao pretendido.



Fotografia 4: Forno para fundição e tratamentos térmicos para até 1800 °C, utilizando controladores por relê de estado sólido, com retorta de 7,8 L de capacidade.

3.4. Homogeneização, laminação dos lingotes e solubilização das ligas.

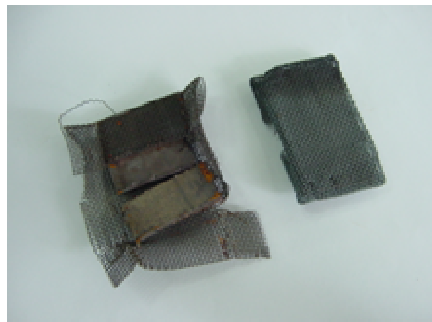
Os lingotes foram mantidos por 3 horas a 900°C em um forno tubular (Lindberg), fotografia 5, sob atmosfera de nitrogênio, para evitar a oxidação excessiva da superfície, em seguida foram esfriados sem água. Esse processo é chamado de solubilização.

Após o lixamento superficial, os lingotes foram laminados a frio, a fim de obter uma chapa de espessura aproximadamente 2 mm. De uma das chapas, cortou-se 15 pedaços de aproximadamente 5x15mm. Em seguida, cada um dos pedaços foi devidamente identificado.



Figura 5: Forno tubular .

Em uma tela de aço inox, foi colocado um pedaço de cada uma das três amostras (1, 3 e 5), essa tela foi dobrada formando um pacote, visto na fotografia 6, para possibilitar um melhor manuseio. A seguir estas amostras foram novamente solubilizadas a 900°C por 1 hora, no forno tubular, a fim de promover a recristalização das amostras, eliminando o encruamento deixado pelo processo de laminação.



Fotografia 6: Pacote contendo as amostras.

3.5. Envelhecimento.

O envelhecimento foi feito em um forno tubular *Lindberg*, *fotografia 6*, e as amostras em pacotes permaneceram no forno a 550 °C, por tempos de 30 min, 1h, 2h, 4h, 8h, 16h, 32h, 48h, 72h, 100h, 200, 400h e 720h. O resfriamento foi feito em água.

3.6. Preparação dos corpos-de-prova.

As amostras solubilizadas e envelhecidas foram embutidas em baquelite, com o ajuda de uma prensa de embutimento a quente. Em seguida, os corpos-de-prova foram lixados e polidos, em uma politriz automática STRUERS ABRAMIN, seguindo as etapas descritas na tabela 2, a última etapa de polimento foi feita com sílica coloidal (pH=9,3).

Tabela 2: Etapas do polimento. Nas etapas 1, 2 e 3 o suporte usado foi papel (lixa), já nas outras etapas o suporte utilizado foi pano de polimento.

E tapa	Granulação	Lubrificante	Tempo
1	#220	água	02:00
2	#320	água	03:00
3	#500	água	04:00
4	6µm	álcool	4:00 min
5	3µm	álcool	5:00 min
6	1µm	álcool	5:00 min

Após o polimento, os corpos-de-prova foram atacados com um reagente denominado "grade 7", de composição : água destilada 200 ml; ácido clorídrico 25 ml e cloreto férrico 8,0 g, a fim de revelar sua microestrutura.

O tempo de ataque variou de acordo com o tempo de tratamento térmico que a amostra apresentava. Para as amostras solubilizadas, que são as de maior dificuldade de polimento, o tempo de ataque é muito curto, cerca de 1 a 2 segundos. Para aumentar este tempo de ataque, a fim de não queimar a amostra, houve a necessidade de diluir o reagente em água destilada na proporção de 1 :2 (1 volume de reagente para 2 de água destilada). Para os outros tempos de tratamento térmico o reagente foi usado sem a diluição, o tempo de ataque variou de 3 a 6 segundos. Nas amostras superenvelhecidas o tempo de ataque volta a ser pequeno, 1 a 2 segundos, diluindo-se novamente na proporção de 1 : 1.

3.7. Medidas de dureza.

Para medir a dureza de cada uma das amostras, utilizaram-se corpos-de-prova já embutidos e polidos. O equipamento usado foi um microdurometro *Shimadzu*. Foram medidos 30 pontos de dureza, com carga de 1kgf, em cada um dos corpos-de-prova e calculou-se a média dos valores.

3.8. Metalografia.

A partir dos corpos-de-prova previamente polidos e atacados, analisou-se a microestrutura em um microscópio do tipo Leica, e através de uma interface com o computador utilizou-se de um programa chamado QWin, para que as imagens fossem analisadas e fotografadas.

4. Resultados.

4.1. Medidas de dureza.

Os gráficos obtidos através do ensaio de dureza para as ligas 1, 3 e 5, estão representados nos gráficos de 1 a 3.

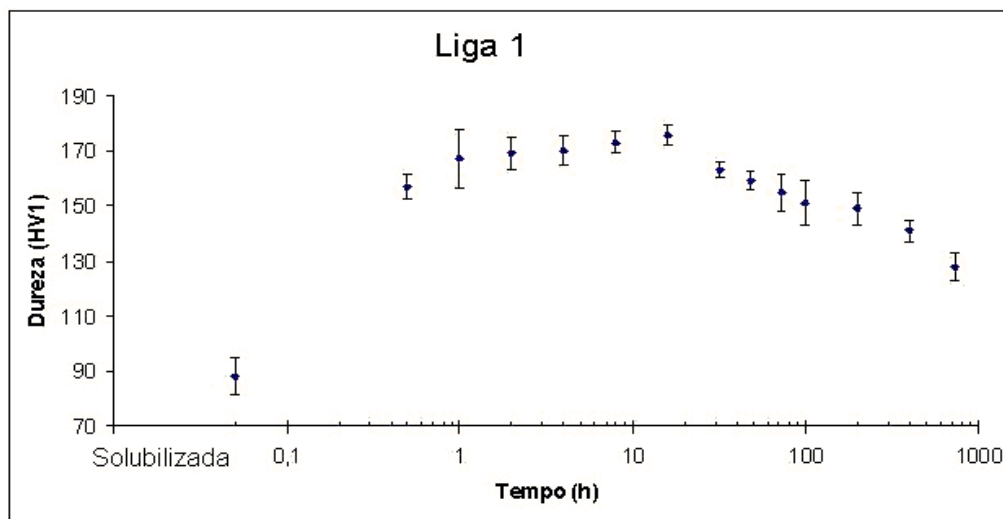


Gráfico 1: Dureza das ligas 1, solubilizadas e após o envelhecimento a 550 °C.

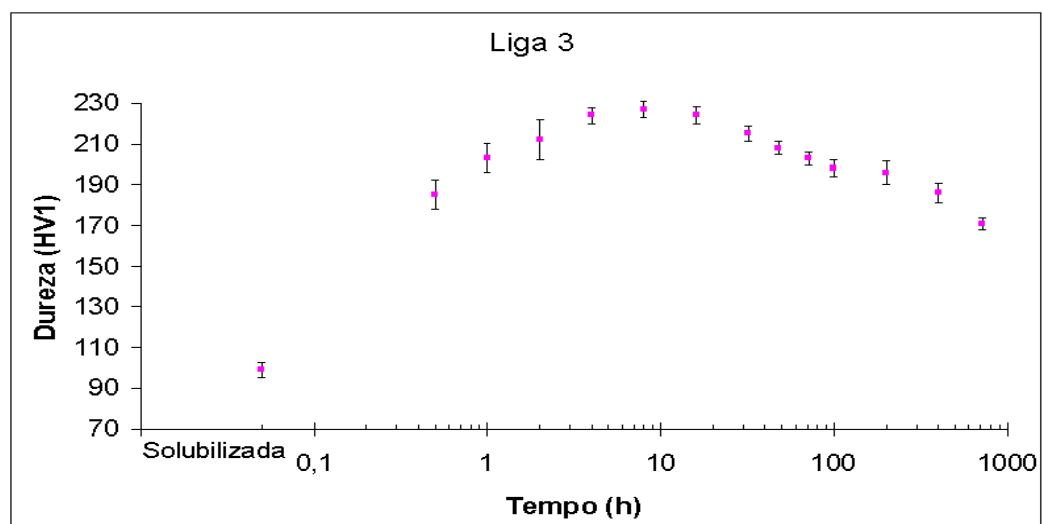


Gráfico 2: Dureza das ligas 3, solubilizadas e após o envelhecimento a 550 °C.

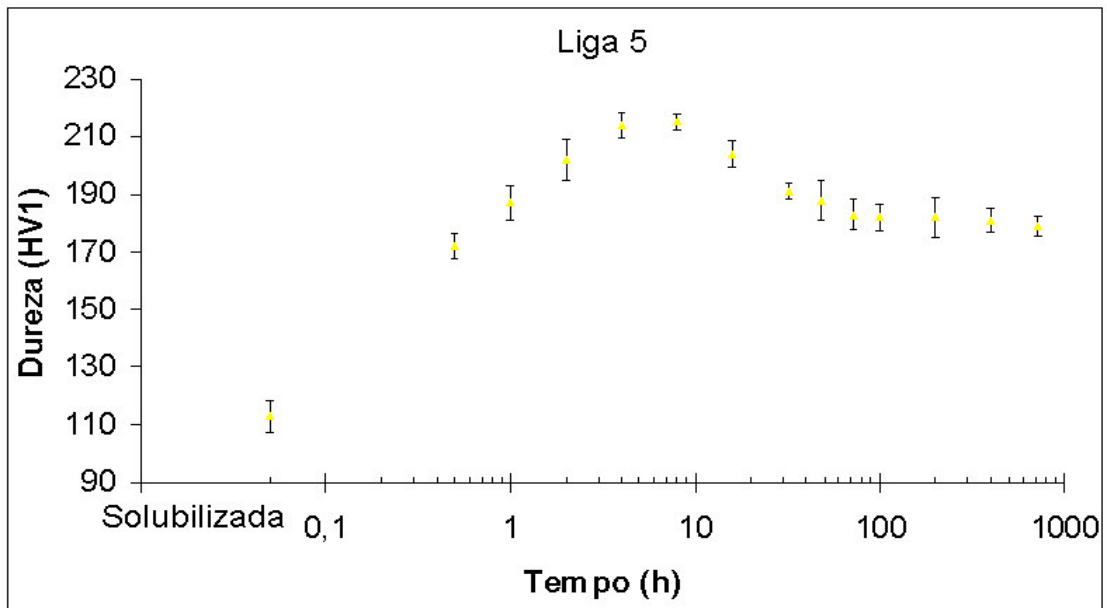


Gráfico 3: Dureza das ligas 5, solubilizadas e após o envelhecimento a 550 °C.

4.2. Metalografia.

Ao se comparar as microestruturas das amostras solubilizadas e envelhecidas da liga 1, vistas na figura 7 nota-se que, após 2 horas de envelhecimento a amostra já apresenta formação de precipitado no contorno de grão e avança em direção a matriz. Com 720 horas de tratamento o precipitado está predominantemente no contorno de grão.

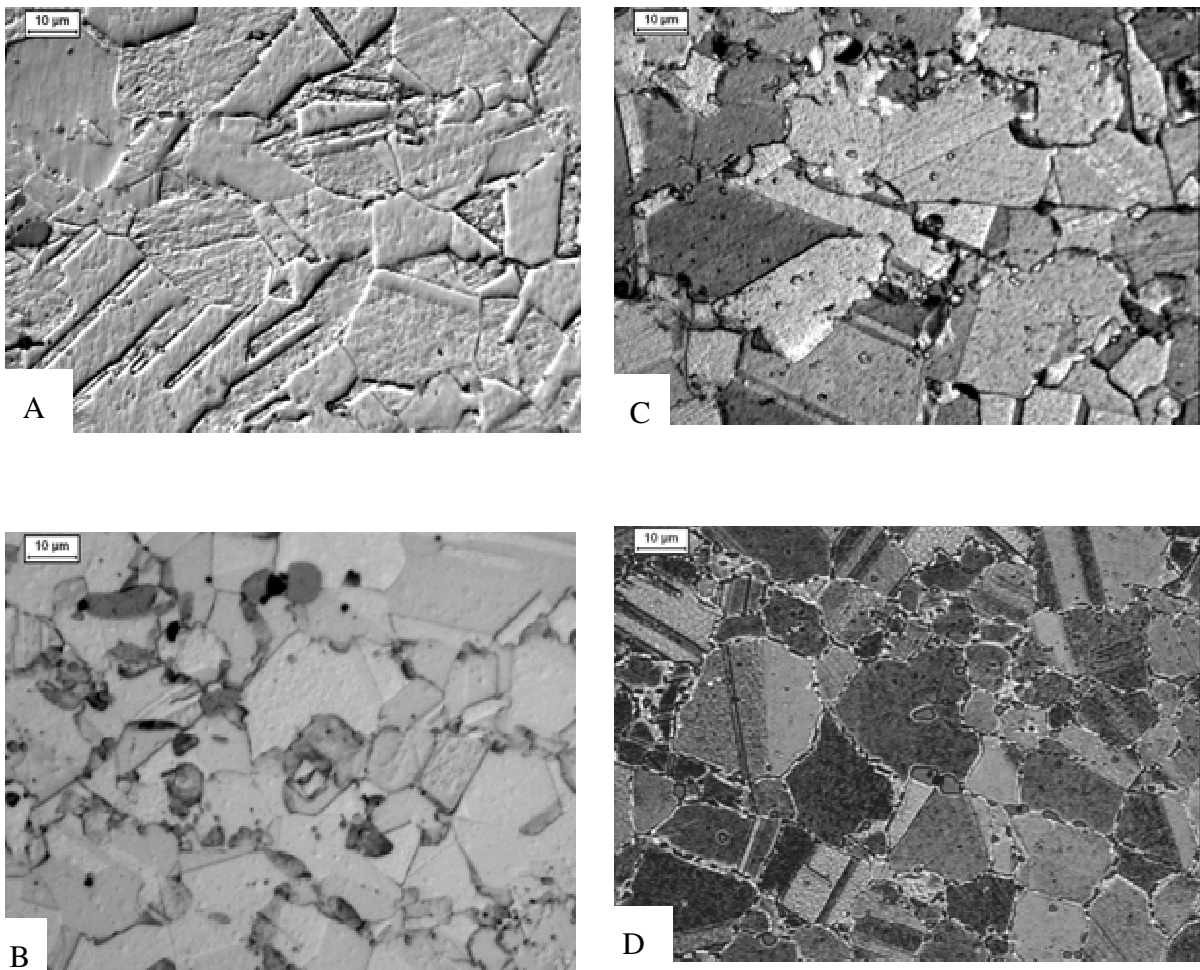


Figura 7: Microestruturas; (A) solubilizadas; (B) 2 horas; (C) 16 horas e (D) 720 horas da liga 1.

A liga 3 também apresenta formação de precipitado após o tratamento de envelhecimento, confirmado através das microestruturas mostradas na figura 8, de maneira semelhante à da liga 1.

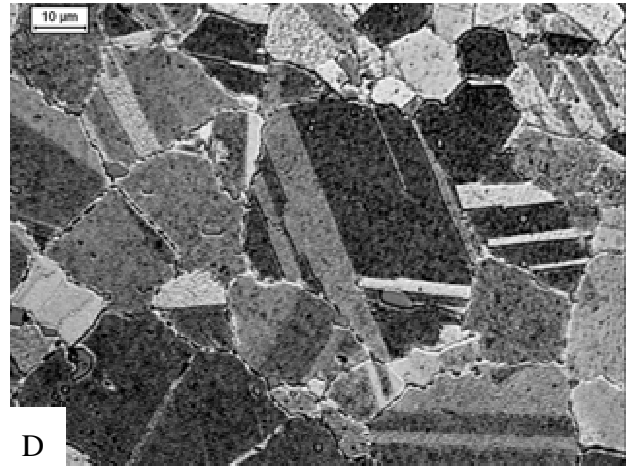
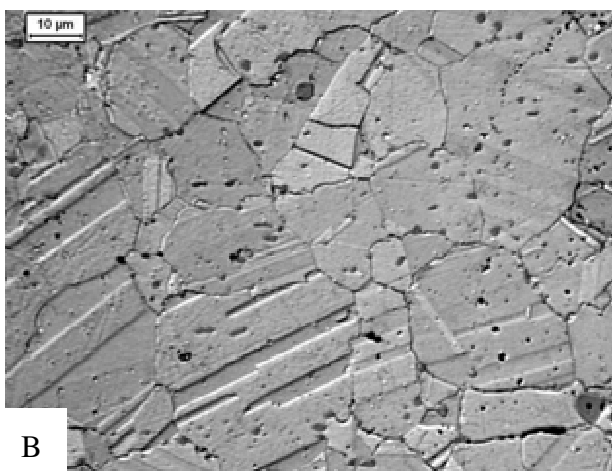
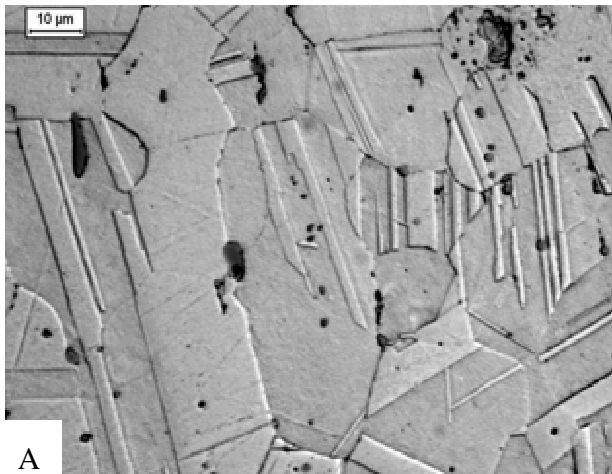


Figura 8: Microestruturas; (A) solubilizadas; (B) 2 horas; (C) 16 horas; e (D) 720 horas da liga 3.

Também a liga 5 apresenta formação de precipitado após o tratamento de envelhecimento, confirmado através das microestruturas mostradas na figura 9.

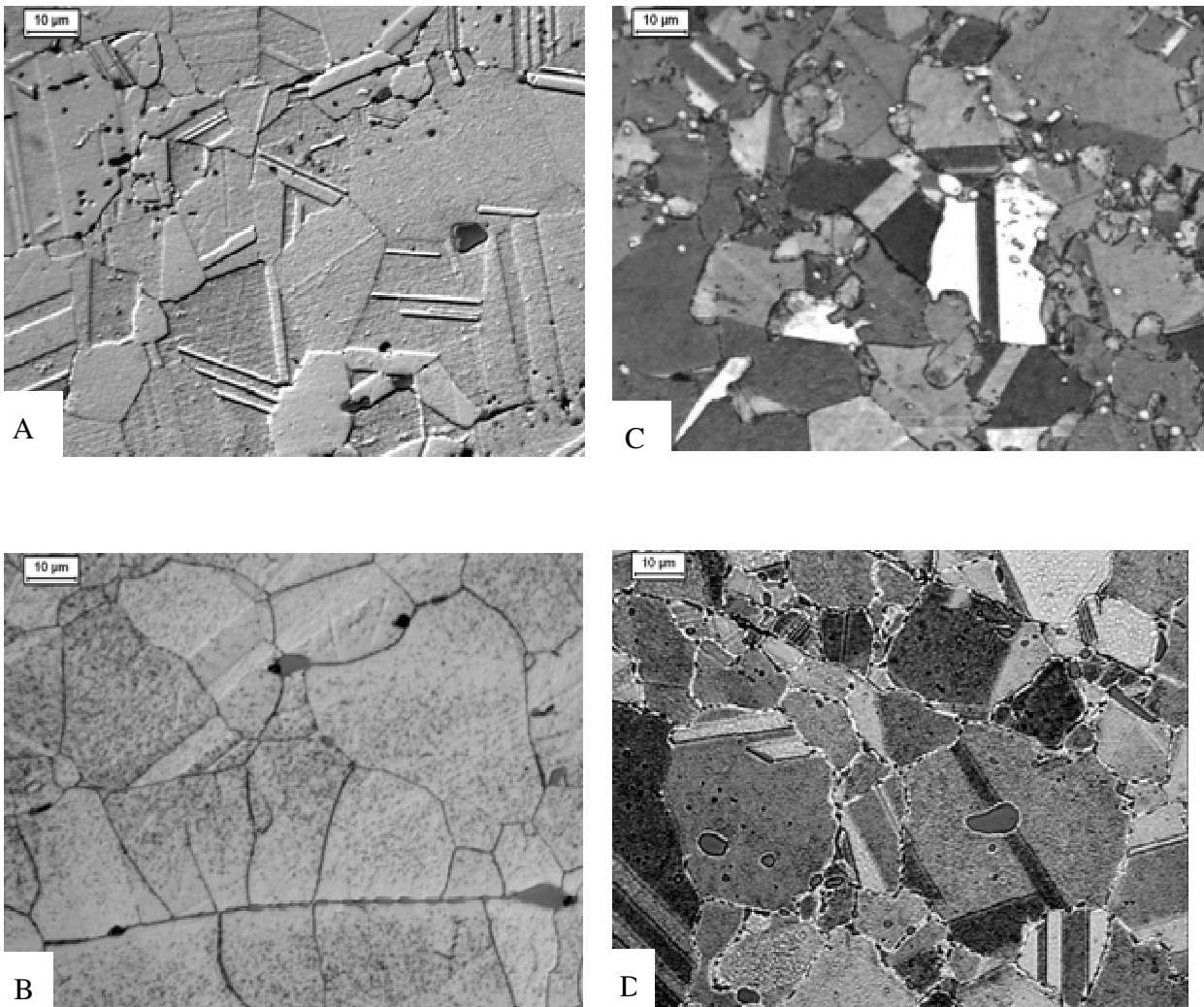


Figura 9: Microestruturas; (A) solubilizadas; (B) 2 horas; (C) 16 horas e (D) 720 horas da liga 5.

5. Discussão dos resultados.

Em todas as micrografias, inclusive das amostras solubilizadas, notou-se a presença de uma fase desconhecida, de cor acinzentada e formato arredondado. Para identificá-la, houve a necessidade de se fazer uma microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise pro espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os resultados mostraram que estas partículas se constituem preferencialmente de níquel, que provavelmente não fundiu totalmente, possivelmente causado por tempo insuficiente de forno. Os resultados do EDS podem ser vistos na figura 11.

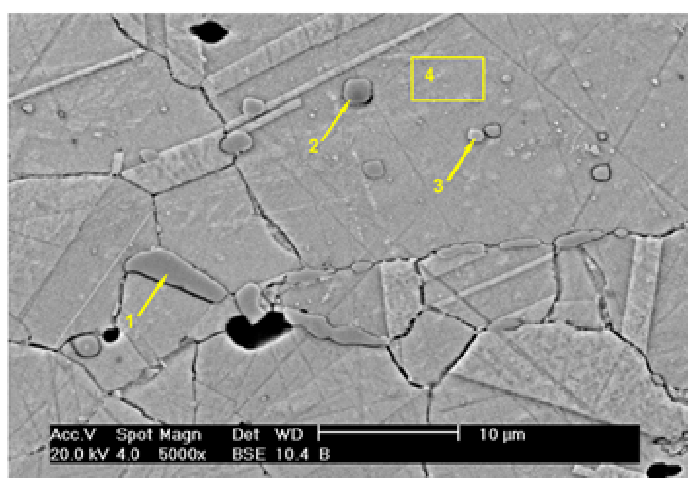


Figura 11: Resultado do EDS. **Partícula (1)** 78,64% de Ni, 5,83 5 de Al e 15,53 de Cu ; **partícula (2)** 71,73 % de Ni, 5,47 de Al e 22,80 de Cu; **partícula (3)** 64,27% de Ni, 4,51 de Al e 31,22 de Cu e **matriz (4)** 3,04 % de Al, 9,26 % de Ni e 87,7% de Cu.

A partir deste dado, assumindo que as partículas são apenas de níquel não dissolvido, já que a análise de EDS pode ter computado região contendo partícula e matraiz, obteve-se a porcentagem volumétrica dessas partículas não dissolvidas, através do ensaio de medição de fração volumétrica com o auxílio do sistema Leica Q-50W. Os resultados estão na tabela 3.

Tabela 3: Resultado da análise volumétrica.

Liga	% volumétrica de Ni não dissolvido
1	2,81
3	2,02
5	3,42

A partir deste dado, calculou-se a massa de níquel não dissolvido e subtraiu-se da massa de níquel obtida na análise química, tabela 1, para determinar a % em massa de níquel efetivo em solução. Os cálculos estão demonstrados em seguida, para a liga 1, e foram repetidos para as ligas 3 e 5. Os resultados dos cálculos para as 3 ligas estão na tabela 4.

Sendo em 1 cm^3 :

massa de níquel de análise química, total = $m_{\text{Ni t}}$

massa de níquel não dissolvido = $m_{\text{Ni D}}$

massa de níquel efetivo em solução = $m_{\text{Ni S}}$

massa de cobre = m_{Cu}

massa de alumínio = m_{Al}

densidade da liga = $d_L = 8,89 \text{ g/cm}^3$

densidade de Ni = $d_{\text{Ni}} = 8,91 \text{ g/cm}^3$

Na liga 1 tem-se:

$$m_{\text{Ni S}} = m_{\text{Ni t}} - m_{\text{Ni D}}$$

$$m_{\text{Ni t}} = (d_L \times \% \text{ de Ni}) / 100 = (8,89 \times 13,04) / 100 = 1,15 \text{ g}$$

$$m_{\text{Ni D}} = (d_{\text{Ni}} \times \% \text{ volumétrica de Ni não dissolvido}) / 100 = (8,91 \times 2,81) / 100 = 0,25 \text{ g}$$

$$m_{\text{Ni S}} = 1,15 - 0,25 = 0,9 \text{ g}$$

$$m_{\text{Cu}} = (d_L \times \% \text{ de Cu}) / 100 = 7,67 \text{ g}$$

$$m_{\text{Al}} = (d_L \times \% \text{ de Al}) / 100 = 0,065 \text{ g}$$

$$\text{massa da liga} = m_L = m_{\text{Ni S}} + m_{\text{Cu}} + m_{\text{Al}}$$

$$m_{L1} = 0,9 + 7,67 + 0,065 = 8,63 \text{ g}$$

% em massa :

$$\% \text{ em massa de Ni} = (m_{\text{Ni S}} \times 100) / m_{L1} = (0,9 \times 100) / 8,63 = 10,24\%$$

$$\% \text{ em massa de Al} = (m_{\text{Al}} \times 100) / m_{L1} = (0,065 \times 100) / 8,63 = 0,75\%$$

Tabela 4: Composição química medida e calculada para as amostras solubilizadas.

Liga	Composição química (% massa)			
	Medida		Calculada	
	Ni	Al	Ni	Al
1	13,04	0,73	10,42	0,75
3	10,14	3,17	8,39	3,22
5	11,1	7,39	7,92	7,57

Com os dados da tabela 4, composição calculada, simulou-se no Thermo-Calc, e obteve-se as seguintes curvas de fração da fase Ni_3Al versus temperatura, das ligas 1, 3 e 5, representadas nos gráficos de 4 a 6.

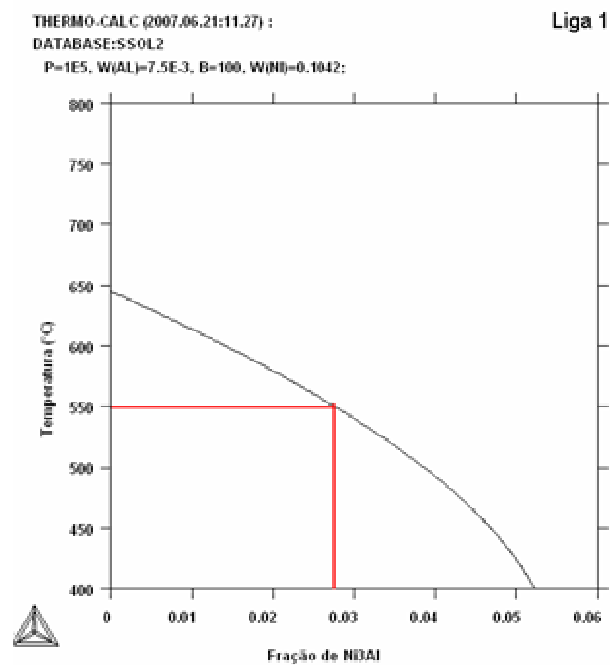


Gráfico: Curva de fração da fase Ni_3Al por temperatura da liga 1.

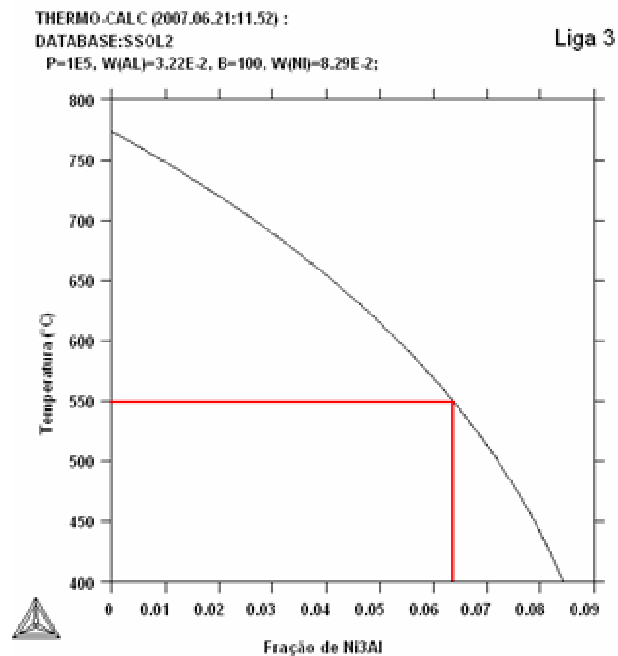


Gráfico 5: Curva de fração da fase Ni_3Al por temperatura da liga 3

THERMO-CALC (2007.06.21:12.04) :
DATABASE:SSOL2
P=1E5, W(AL)=7.57E-2, W(NI)=7.92E-2, B=100;

Liga 5

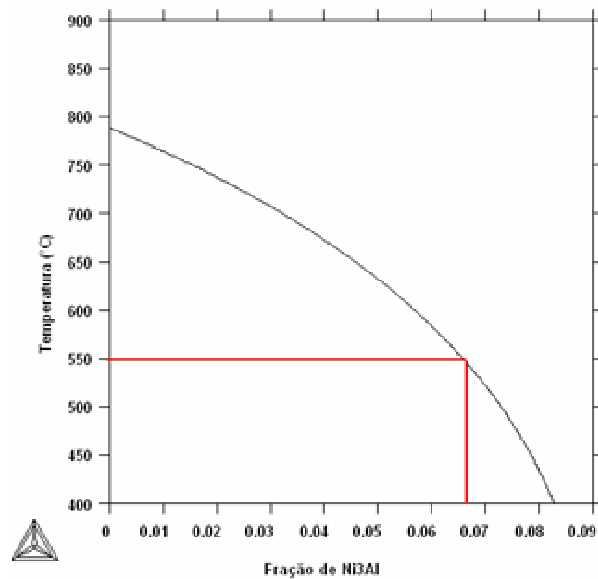


Gráfico 6: Curva de fração da fase Ni_3Al por temperatura da liga 3.

Na temperatura de 900 °C, observa-se que para as 3 ligas estudadas, com exceção das partículas de níquel não dissolvidas, só há fase α presente na matriz. Porém, a temperatura de 550 °C, temperatura do tratamento térmico, além da fase α , existe também a fase Ni_3Al precipitada, em diferentes teores para as 3 ligas, como mostra a tabela 5.

Tabela 5: Fração volumétrica da fase em Ni_3Al em solução.

Liga	% Ni_3Al a 550 °C
1	2,67
3	6,36
5	6,57

Ao se comparar às microestruturas das amostras solubilizadas e envelhecidas da liga 1, nota-se que, após 2 horas de envelhecimento a amostra já apresenta formação de precipitado no contorno de grão e avança em direção a matriz. Depois de 16 horas, a dureza máxima é obtida. Com 720 horas de tratamento o precipitado esta no contorno de grão, afastado uns dos outros, e maiores. Isso se dá devido ao coalescimento das partículas de precipitado, explicando o fato da dureza diminuir com tempos elevados de tratamento.

O ensaio de dureza pôde confirmar o comportamento de endurecimento por precipitação, pois as curvas, dureza por tempo, obtidas estão caracterizando esse comportamento. Nas três ligas nota-se um aumento na dureza gradativamente até um valor máximo, em seguida a dureza passa a diminuir, também gradativamente, tendendo a estabilizar em um determinado valor, onde o tempo de tratamento não interfira na dureza na liga. Na liga 5, a dureza estabilizou após o envelhecimento por 72 horas, nas outras ligas o tempo de tratamento não foi longo o suficiente para promover esta estabilização da dureza.

Ao se comparar os três gráficos de dureza, gráfico 4, é possível notar a máxima dureza para a liga 1 foi com 16 horas de tratamento, já para as ligas 3 e 5 este valor máximo de dureza, foi obtido com um tempo menor de tratamento, em 8 horas. Este maior tempo para atingir a máxima dureza na liga 1, pode ser explicado pela menor concentração do elemento formador de precipitado, o alumínio, o que dificultaria a precipitação.

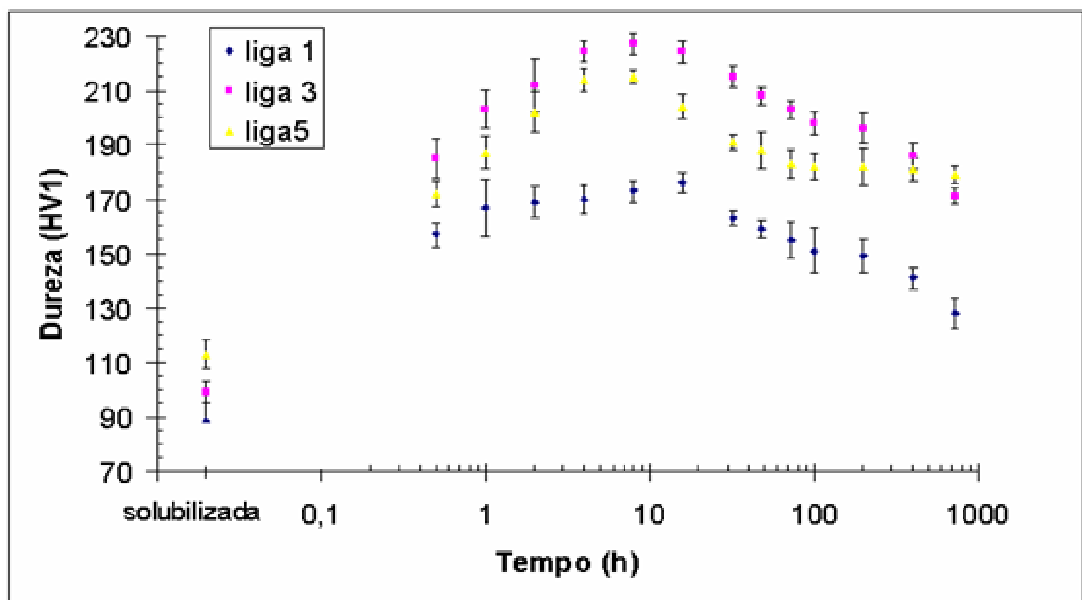


Gráfico 4: Dureza das ligas 1, 3 e 5 solubilizadas e após o envelhecimento a 550 °C.

Nota-se também que o aumento na dureza da liga 3 para liga 1 é bastante significativo, isso se dá devido a possibilidade de uma maior quantidade de fase precipitada na liga 3, como mostra a tabela 5. Porém diferente do esperado, dureza da liga 5 é menor do que a liga 3. A tabela 5 também mostra praticamente a mesma fração de fase precipitada da liga 3 e na liga 5, com isso não se pode dizer que houve diferente endurecimento por precipitação de uma liga para a outra. Esperava-se portanto durezas semelhantes.

No entanto, os dados obtidos no Thermo-Calc, associados aos dados de EDS, mostram que a liga 5, como mostra a tabela 3, apresenta uma maior quantidade de partículas de níquel não dissolvidas, que são partículas que promoveriam o amolecimento da liga. Há também, a relação qualitativa, em que o tamanho de grão de liga 5 é maior do que o da liga 3, como mostra o comparativo das figuras 8 e 9.

6. Conclusão.

Neste trabalho foram obtidas as curvas de envelhecimento a 550°C, em que foi possível notar a máxima dureza para a liga Cu-Ni_{10,14}-Al_{3,17} em 16 horas de tratamento, já para as ligas Cu-Ni_{10,14}-Al_{3,17} e Cu-Ni_{11,1}-Al_{7,39} este valor máximo de dureza foi obtido com um tempo menor de tratamento, em 8 horas. Este maior tempo para atingir a máxima dureza na liga Cu-Ni_{10,14}-Al_{3,17} pode ser explicado pela menor concentração do elemento formador de precipitado, o alumínio, o que dificultaria a precipitação. Nota-se também que o aumento na dureza da liga Cu-Ni_{10,14}-Al_{3,17} para liga Cu-Ni_{13,04}-Al_{0,75} é bastante significativo, isso se dá devido a possibilidade de uma maior quantidade de fase precipitada na liga Cu-Ni_{10,14}-Al_{3,17}. Porém diferente do esperado, a dureza da liga Cu-Ni_{11,1}-Al_{7,39} é menor do que a liga Cu-Ni_{10,14}-Al_{3,17} pois há em ambas a mesma fração de fase precipitada, devido à presença em maior quantidade de níquel não dissolvido durante a fundição na liga Cu-Ni_{11,1}-Al_{7,39}.

Referências bibliográficas.

1. PETER BOER "O cobre e sua industrialização" 1.ed. São Paulo: São Paulo, p. 11
2. http://www.infomet.com.br/cu_capitulo05.php consultada em 24.10.2006.
3. PETER BOER "O cobre e sua industrialização"1.ed. São Paulo: São Paulo, p. 72-74
4. BRESCIANI, F.E.; GOMES, R.M. "*Propriedades e uso de metais não ferrosos*". São Paulo:CEBRACO, 1977 p.140-207.
5. Bendall, K.C, "Laboratory testing and subsea application histor of a very high strength - Nibron Special " Columbi Metals Ltd. Report.
6. Reed-Hill, R.E. "Physical Metallurgy Principles" 2.ed. New York: McGraw-Hill, p. 304-314, 1973.
7. ASM Handbook ,volume 3."Alloy Phase Diagrams" 1992, p. 2•172
8. KOCKS, U.F. "Kinetics of solution hardening" ed.16. p 2109- 2129.
9. ASM Handbook, volume 3."Alloy Phase Diagrams" 1992, 3•12
10. ASM Handbook, volume 3."Alloy Phase Diagrams" 1992, 3 •11.