



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de

Mesquita Filho

Brasil

Adorno Tallarico, Antonio; Beatrice Sobreira, Carlos Roberto; Cilense, Mário; Petroni, Ivan Alexandre;
Hara Hiroiuqui, Aroldo

Influência de adições de prata na cinética de recristalização da liga cu-5% AL

Eclética Química, vol. 25, núm. 1, 2000, p. 0

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42902505>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

INFLUÊNCIA DE ADIÇÕES DE PRATA NA CINÉTICA DE RECRYSTALIZAÇÃO DA LIGA CU-5%AI

Antonio Tallarico ADORNO*
Carlos Roberto Sobreira BEATRICE *
Mário CILENSE*
Ivan Alexandre PETRONI**
Aroldo Hiroiuqui HARA **

RESUMO: A influência de adições de 2, 4, 6 e 8% de prata, em peso, na cinética de recristalização da liga Cu-5%Al com taxas de deformação de 40, 70 e 90%, foi estudada utilizando-se metalografia por microscopia óptica e medidas de variação do tamanho de grão com o tempo e a temperatura de envelhecimento. Os resultados obtidos indicaram uma diminuição na velocidade de crescimento dos grãos e na energia de ativação correspondente, com o aumento da concentração de prata.

PALAVRAS-CHAVE: Recristalização; cinética; adições de prata; ligas a base de cobre.

Introdução

As adições de prata à liga Cu-Al alteram algumas propriedades e características dessa liga binária, como dureza¹, resistência à corrosão sob tensão², resistividade elétrica³, sem modificar apreciavelmente sua plasticidade e usinabilidade. As adições de prata também introduzem mudanças na microestrutura⁴ e na cinética da decomposição eutetóide⁵. As fases do sistema Cu-Al-Ag são estruturalmente análogas àquelas observadas nos sistemas binários, sem fases ternárias intermediárias^{6,7}.

Adorno et al.⁸ estudaram a influência de adições de prata nas características de envelhecimento da liga Cu-10,4at.%Al e observaram que, com adições de prata, é possível obter endurecimento por envelhecimento nessa liga. Observaram ainda que para tempos de

envelhecimento acima de 1000 minutos ocorre um decréscimo na dureza da liga, com um processo que leva à segregação da prata e do alumínio.

Adorno et al.⁹ estudaram a influência de adições de prata na cinética de precipitação da liga Cu-5%Al, utilizando medidas de microdureza e observaram que a presença da prata introduz uma mudança mecanística no processo de precipitação.

Chopra e Niessen^{10, 11} estudaram a cinética de recristalização isotérmica em ligas de Cu-Ag-Al contendo 0,04at.%Ag e até 1,2at.%Al, utilizando metalografia, medidas de variação da microdureza, retro-espalhamento de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Esses autores observaram que o processo de recristalização era retardado com o aumento do teor de Al e que o processo de migração do contorno de grão, durante a recristalização, era anisotrópico, devido principalmente à natureza da estrutura da deformação. Verificaram ainda que a taxa de nucleação era função do tempo e dependia da dispersão, deformação inicial e temperatura de recozimento.

Neste trabalho, estudou-se a influência de adições de 2, 4, 6 e 8% de prata, em peso, na cinética de recristalização da liga Cu-5%Al, com taxas de deformação de 40, 70 e 90%, utilizando-se metalografia por microscopia óptica e medidas de variação do tamanho de grão com o tempo e a temperatura de envelhecimento, pelo método dos interceptos de Hilliard¹².

Material e Métodos

As ligas estudadas foram preparadas em um forno de indução Inductotherm sob atmosfera de argônio, utilizando-se um cadrinho de grafite e materiais com pureza igual a 99,9%. A análise química das ligas forneceu valores muito próximos daqueles das composições nominais. Após o processo de fundição as amostras das ligas foram submetidas a um recozimento prolongado de 240 horas a 850 °C, para homogeneização e crescimento dos grãos. Em seguida, as amostras foram laminadas a frio até as taxas de deformação de 40, 70 e 90%. As lâminas obtidas foram então cortadas em pequenos pedaços de aproximadamente 15 mm x 10 mm e essas amostras foram submetidas a um tratamento térmico de envelhecimento nas temperaturas de 700, 750, 800 e 850 °C, em intervalos de tempo variando de 3 a 60 minutos para cada temperatura.

Para a análise metalográfica as amostras foram lixadas manualmente e polidas mecanicamente em uma politriz Montasupal, utilizando-se óxido de crômio como abrasivo. Após o processo de polimento, as amostras das ligas foram atacadas quimicamente para revelação da microestrutura, com um reativo contendo 50 mL de HNO_3 concentrado, 20 g de Cr_2O_3 e 30 mL de H_2O destilada.

A variação do tamanho dos grãos com o tempo e a temperatura de envelhecimento foi medida utilizando-se o método de Hilliard¹², que consiste em sobrepor à superfície da amostra um segmento de reta de comprimento conhecido e contar o número de contornos de grão que atravessam esse segmento, em diferentes direções. Para obter o valor médio do tamanho dos grãos, utilizou-se a seguinte expressão:

$$L_{média} = \frac{L}{NM}$$

onde N é o número de interseções, M o aumento obtido no microscópio e L o comprimento do segmento de reta. As medidas de tamanho de grão e a análise metalográfica das amostras foram efetuadas utilizando-se um microscópio óptico Carl Zeiss Neophot 30. A precipitação da prata foi observada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM T330A.

A partir dos valores da constante de velocidade k, obtidos dos gráficos de variação do tamanho médio de grão com o tempo de envelhecimento, foram calculados os valores da energia de ativação para o crescimento dos grãos, através da equação de Arrhenius¹³.

Resultados e Discussão.

A [figura 1](#) mostra as micrografias obtidas por microscopia óptica para a liga Cu-5%Al-6%Ag submetida a deformação de 40% e envelhecida a 700 °C durante 20 minutos ([fig. 1-a](#)) e submetida a deformação de 70% e envelhecida a 850 °C durante 20 minutos ([fig. 1-b](#)). Nessas micrografias pode-se observar que o aumento na taxa de deformação provoca um aumento no tamanho médio dos grãos e também que o aumento da temperatura de envelhecimento produz um aumento no tamanho médio dos grãos. A [figura 1-c](#) mostra a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para a liga Cu-5%Al-8%Ag submetida a deformação de 90% e envelhecida a 700 °C durante 15

minutos. Nessa micrografia pode-se observar a prata distribuindo-se preferencialmente nos contornos dos grãos da matriz de Cu-Al.

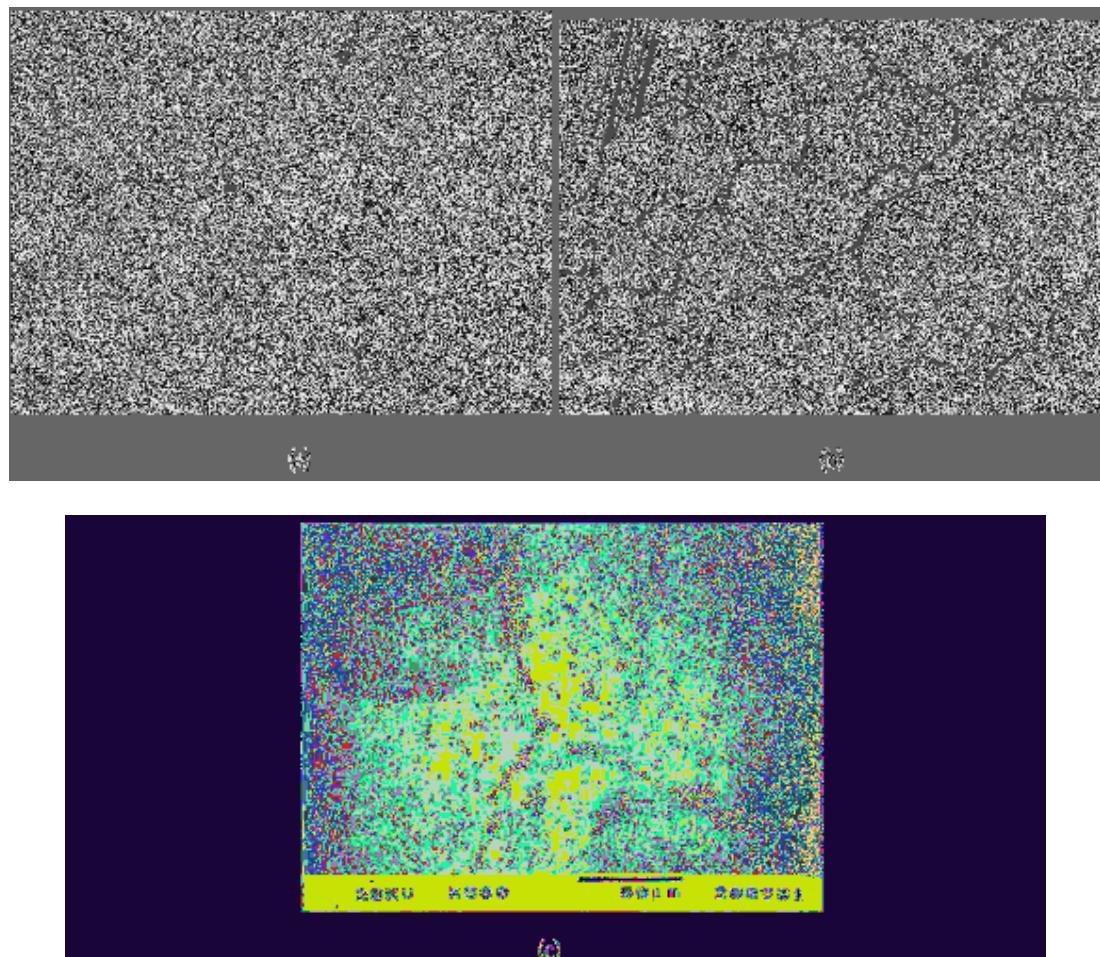
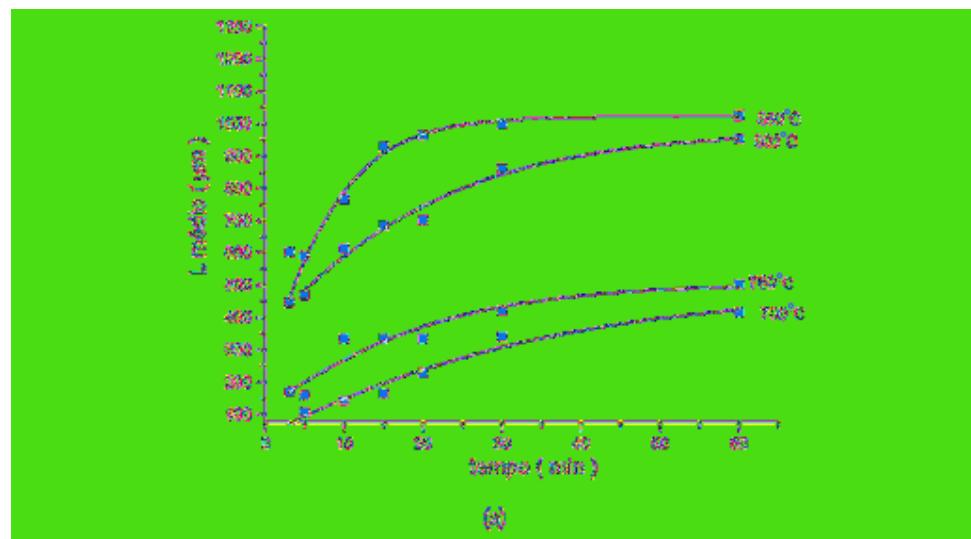
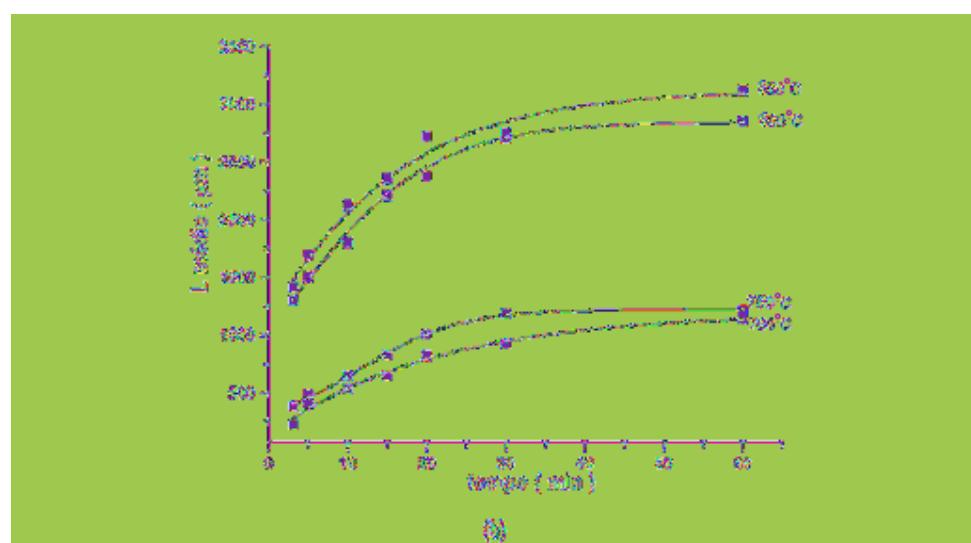


FIGURA 1. - Liga Cu-5%Al-6%Ag: (a) submetida a deformação de 40% e envelhecida a 700 °C durante 20 minutos (MO, 150x); (b) submetida a deformação de 70% e envelhecida a 650 °C durante 20 minutos (MO, 150x); Liga Cu-5%Al-6%Ag: (c) submetida a deformação de 60% e envelhecida a 700 °C durante 15 minutos (EDS).

A [figura 2](#) mostra o gráfico de variação do tamanho médio dos grãos em função do tempo de envelhecimento, para as quatro temperaturas consideradas, obtido para a liga Cu-5%Al, deformada de 40% (a) e 90% (b) e a [figura 3](#) mostra o mesmo gráfico obtido para a liga Cu-5%Al-6%Ag, deformada de 70% (a) e de 90% (b). Foram obtidos gráficos semelhantes para todas as ligas e todas as taxas de deformação.



(a)



(b)

FIGURA 3. Variação da tensão resistida dos grãos, com o tempo de envelhecimento, nas quatro temperaturas consideradas, obtida para a liga Cu 6%Al, com taxa de deformação de 400 (a) e 300 (b).

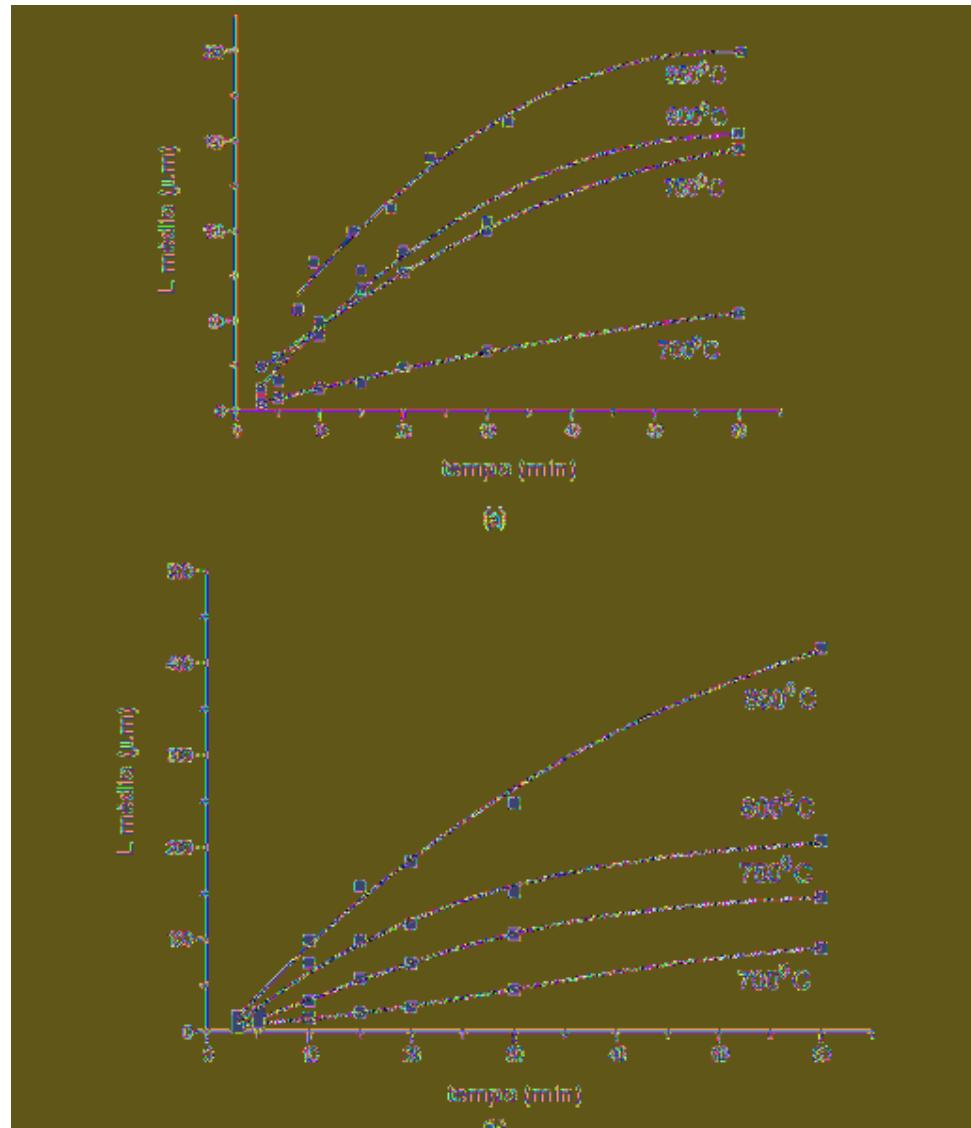


FIGURA 3 - Variação do tamanho médio dos grãos, com o tempo de envelhecimento, nas quatro temperaturas consideradas, obtida para a liga Cu-5%Al-0.5%Ag, com taxa de deformação de 700% (a) e 0.5% (b).

Nas [figuras 2](#) e [3](#) pode-se observar que o tamanho de grão cresce com a temperatura e o tempo de envelhecimento, mostrando uma tendência de estabilização nas temperaturas e tempos mais elevados. Como era esperado, o aumento na temperatura acelera o crescimento dos grãos. Na curva da [figura 2](#), correspondente à liga Cu-5%Al, observa-se que os grãos crescem rapidamente até em torno de 15 minutos e depois deste tempo de envelhecimento o crescimento é mais lento. Comparando-se

as curvas da [fig. 2-a](#) e [2-b](#), observa-se que o aumento na taxa de deformação de 40% para 90% produziu um aumento no tamanho médio dos grãos em torno de 10 vezes. A curva obtida para a liga Cu-5%Al deformada de 70% forneceu valores médios do tamanho de grão bastante próximos daqueles observados para a curva da liga deformada de 40%. Este aumento no tamanho de grão com o aumento na taxa de deformação pode estar relacionado com a formação de núcleos de orientação bastante diferente daquela dos grãos em torno deles. Esses núcleos devem apresentar regiões onde a orientação da rede muda rapidamente devido a uma deformação não-homogênea no interior dos grãos, levando a um crescimento mais rápido e a um tamanho médio maior dos grãos.

Nas curvas mostradas na [figura 3](#), correspondentes à liga Cu-5%Al-6%Ag, pode-se observar que os grãos crescem rapidamente até em torno de 25 minutos e depois deste tempo de envelhecimento o crescimento ocorre de forma mais lenta. Comparando estes resultados com aqueles mostrados na [figura 2](#), verifica-se que este período de crescimento mais rápido dos grãos é aumentado na liga contendo prata. Observa-se também que a adição de prata diminui quase dez vezes o tamanho médio dos grãos. A presença da prata e sua precipitação preferencial nos contornos dos grãos corresponde a uma segregação do soluto nos contornos. Esta segregação envolve uma energia e diminui a mobilidade do contorno em relação a um contorno que não segregue o soluto. Assim, a presença da prata faz com que os grãos demorem um tempo maior para atingir a estabilização e que a energia correspondente ao seu movimento seja menor, em relação à liga que não contém prata.

Os gráficos das [figuras 2](#) e [3](#) mostram que o crescimento de grão das ligas estudadas pode ser dividido em duas partes, uma correspondente ao crescimento rápido que pode ser associada a uma equação do tipo de Arrhenius e outra correspondente a um crescimento mais lento com tendência a estabilização, que pode indicar a presença de algum fator no sistema que limite o crescimento dos grãos.

A energia de ativação para o crescimento dos grãos foi calculada considerando-se o trecho das curvas correspondente à região de crescimento rápido. O coeficiente angular da reta obtida a partir da linearização desse trecho forneceu o valor da constante de velocidade k e o coeficiente angular da reta obtida a partir da linearização da equação de Arrhenius, $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$, onde k_0 é um fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta, forneceu a energia de ativação para o crescimento dos grãos para cada liga estudada, nas taxas de

deformação correspondentes. Os valores da energia de ativação obtidos estão mostrados na [tabela 1](#) e indicam que a energia de ativação para o crescimento de grão diminui com o aumento da taxa de deformação e com o aumento da concentração de prata.

Tabela 1 - Valores de energia de ativação para variações de grão obtidas para as liga estudadas, nas diferentes taxas de deformação

Liga	Deformação	ΔQ ($\text{eV} \text{ mol}^{-1}$)
Cu-5%Al	40%	134,2
	70%	126,3
	80%	99,4
Cu-7%Al-2%Ag	40%	123,7
	70%	124,4
	80%	98,9
Cu-5%Al-4%Ag	40%	86,3
	70%	83,3
	80%	74,7
Cu-5%Al-6%Ag	40%	76,8
	70%	75,8
	80%	66,6
Cu-5%Al-9%Ag	40%	53,9
	70%	41,0
	80%	34,3

A [figura 4](#) mostra o gráfico de $\ln k$ em função do inverso da temperatura absoluta, obtido para a liga Cu-5%Al-4%Ag com taxa de deformação de 70%. Foram obtidos gráficos semelhantes para todas as liga estudadas, nas taxas de deformação consideradas.

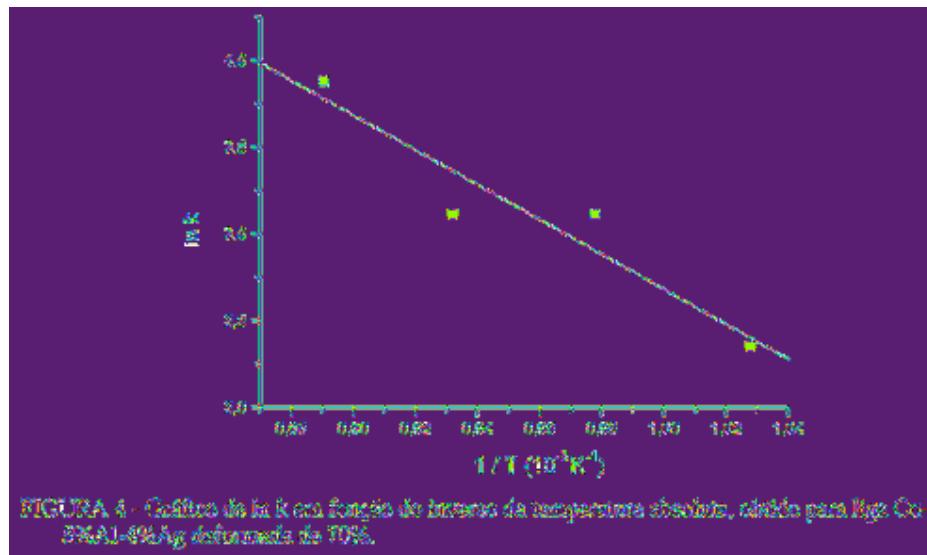


FIGURA 4 - Gráfico da $\ln k$ em função da inversa da temperatura absoluta, obtido para liga Cu-5%Al-4%Ag deformada de 70%.

Conclusões

Os resultados obtidos indicam que a presença da prata diminui a mobilidade dos contornos de grão e que o aumento da concentração de prata diminui a energia de ativação para o crescimento granular. Esta diminuição na energia de ativação deve estar relacionada com a energia necessária para segregação do soluto nos contornos dos grãos. Esta segregação envolve uma energia e diminui a mobilidade em relação a um contorno que não segregue o soluto. Assim, a presença da prata faz com que os grãos demorem um tempo maior para atingir a estabilização e que a energia correspondente ao seu movimento seja menor, em relação à liga que não contém prata.

Agradecimento

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo auxílio recebido.

ADORNO, A. T. et al. Influence of silver additions on the recrystallization kinetics of the Cu-5wt.%Al alloy. *Ecl. Quim (São Paulo)*, v. 25, p. , 2000.

ABSTRACT: The influence of additions of 2, 4, 6 and 8 wt.% Ag on the recrystallization kinetics of the Cu-5wt.%Al alloy cold-rolled to reductions up to 40, 70 and 90% was studied using the intercept method for measurements of mean grain size changes with time and temperature. The results indicated a decrease in the grain growth rate and in the activation energy with the increase of silver concentration.

KEYWORDS: Recrystallization; kinetics; silver additions, copper-based alloys

Referências bibliográficas

1. ADORNO, A. T., CILENSE, M., GARLIPP, W. Mechanical properties and precipitation energy in the Cu-Al-Ag (5.4%Al-5.2%Ag) alloy. *J. Mat. Sci. Lett.*, v.6, p. 163-4, 1987.
2. PANSERI, C., LEONI, M. II diagramma di stato ternario rame - alluminio-argento nella zona ad elevata percentuale di rame. *Alluminio*, v.30, n.6, p.289-298, 1961.
3. ADORNO, A. T.; BEATRICE, C. R. S.; BENEDETTI, A. V.; CABOT, P. L. Silver dissolution on copper-based alloys. *J. Mat. Sci.* v. 28, p. 411-414, 1993.
4. ARRUDA, G. J., ADORNO, A. T., BENEDETTI, A. V., FERNANDEZ, J. AND GUILEMANY, J. M. Influence of silver additions on the structure and phase transformation of the Cu-13wt.%Al alloy. *J. Mat. Sci.* v. 32, p. 6299-6203, 1997.
5. ARRUDA, G. J., ADORNO, A. T., MAGNANI, R., BEATRICE, C. R. S. Kinetics of eutectoid decomposition in Cu-Al and Cu-Al-Ag alloys. *Mat. Lett.* V. 32, p. 79-84, 1997.
6. MASSALSKI, T. B., PEREPEZKO, J. H. Constitution and phase relationships in the copper-silver-aluminium ternary system Z. *Metallkde.*, v. 64, n. 3, p. 176-181, 1973.
7. ADORNO, A. T.; CILENSE, M.; GARLIPP, W. Phase relationships in the copper-silver-aluminium ternary system, near the copper-rich corner. *J. Mat. Sci. Lett.* V.8, p. 1294-1297, 1989.

8. ADORNO, A. T., GUERREIRO, M.R., BENEDETTI, A. V. Influence of silver additions on the aging characteristics of the Cu-10.4at.%Al alloy. *J. Alloy Comp.* v. 268, p. 122-129, 1998.
9. ADORNO, A. T., GUERREIRO, M.R., MAGNANI, R., BENEDETTI, A. V. Influência de adições de prata na cinética de precipitação da liga Cu-5%Al. *Ecl. Quim.* v. 22, p. 121-132, 1997.
10. CHOPRA, O. K., NIESSEN, P. Recrystallization studies in solid-solution alloys of Cu-Ag-Al. *J. Mat. Sci.* v. 8(1), p. 93-103 , 1973.
11. CHOPRA, O. K., NIESSEN, P. Recrystallization in internally oxidized Cu-Ag-Al alloys. *J. Mat. Sci.* v. 9(2), p. 279- 288, 1974.
12. HILLIARD, J. E. Stimating grain size by the intercept method. *Metal Progress* v. 85, p. 99-102, 1964.
13. PORTER, D. A., EASTERLING, K. E. Phase transformations in metals and alloys. London, Van Nostrand, 1984, 446 p.

Recebido em 12.1.2000
Aceito em 8.2.2000

*Departamento de Físico-Química, Instituto de Química - UNESP, Caixa Postal 355, 14801-970 Araraquara, SP.

**Bolsistas de Iniciação Científica (CNPq-PIBIC)