

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.24 São Paulo 1999

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46701999000100008>

Estudo da influência de adições de prata na resistividade elétrica da liga Cu-5%Al

Antono Tallarico Adorno*

Neivaldo Strutzel Saggin**

Cecílio Sadao Fugivara*

Mário CILENSE*

Carlos Sobreira BEATRICE*

RESUMO: Estudou-se a influência de adições de 2%, 6% e 8% Ag, em peso, na resistividade elétrica da liga Cu-5%Al, utilizando-se o método dos quatro pontos e um sistema de registro contínuo de variação da resistividade elétrica com a temperatura. Os resultados obtidos indicaram que a resistividade elétrica da liga aumenta com o aumento da concentração de prata e que as inflexões observadas nas curvas de variação da resistividade com a temperatura de aquecimento podem ser atribuídas à solubilização da prata na matriz de Cu-Al. Observou-se também que a velocidade de aquecimento da amostra é um fator importante na intensidade e forma dos eventos observados.

PALAVRAS-CHAVE: Resistividade elétrica; adições de prata; ligas a base de cobre

Introdução

As ligas de Cu-Al apresentam boa estabilidade química e, dependendo da concentração de alumínio, boas propriedades mecânicas. Adições de pequenas quantidades de prata a essas ligas melhoram ainda mais algumas de suas propriedades, como dureza² e resistência à corrosão sob tensão⁹, sem modificar apreciavelmente sua plasticidade e usinabilidade. Adorno et al.⁴ verificaram que adições de prata à liga Cu-5%Al, em peso, permitem que se obtenha endurecimento por envelhecimento nessa liga. As concentrações de prata parecem estar limitadas a 8%, para se obter esse endurecimento, e os tempos de envelhecimento dependem da concentração de prata e da temperatura de envelhecimento.

Do ponto de vista teórico, o sistema ternário Cu-Ag-Al, próximo ao lado cobre-prata, fornece uma oportunidade rara de se estudar os efeitos eletrônico e de tamanho e sua influência na presença e nos intervalos de estabilidade de diversas fases metálicas.⁸

Do ponto de vista tecnológico, as ligas de Cu-Al e Cu-Al-Ag são utilizadas em placas de circuitos eletrônicos, em pastas de alta condutividade, em engrenagens e em objetos ornamentais. Algumas composições contendo prata são utilizadas como eletrodo, em processos de purificação de água. Há ainda uma aplicação potencial dessas ligas como material de teste em certas aplicações odontológicas.

Panseri & Leoni⁹ determinaram, por via metalográfica, o diagrama de equilíbrio da liga Cu-Al-Ag na região compreendida entre 90% e 100% Cu, construindo quatro seções com percentual constante de cobre, paralelas ao lado Ag-Al.

Massalski & Perepezko⁸ estudaram a constituição e a relação de fases na liga Cu-Al-Ag, em composições com até 40% at. Al, por metalografia, difração de raios X e análise por microsonda de elétrons. Esses autores constataram a existência de uma falha de continuidade (solubilidade completa) no sistema ternário, em todas as temperaturas consideradas, entre as fases Ag_3Al e Cu_3Al , ambas cúbicas de corpo centrado, e verificaram ainda que pequenas adições de cobre permitem que a fase Ag_3Al exista no sistema ternário a temperaturas bem abaixo de seu limite de estabilidade no sistema binário.

Adorno¹ e Adorno et al.^{2, 3} propuseram um esboço do diagrama de equilíbrio da liga Cu-Al-Ag, estudando principalmente a região rica em cobre e verificaram que na fase Cu_3Al ocorre algo semelhante ao que foi observado com a fase Ag_3Al ,⁸ ou seja, que pequenas adições de prata modificam o campo de estabilidade da fase Cu_3Al , em relação àquele verificado para o sistema binário Cu-Al.⁷

Adorno et al.² observaram algumas modificações nas propriedades mecânicas da liga Cu-5,4%Al-5,2%Ag em relação à liga Cu-Al e atribuíram essas modificações à presença de precipitados de prata.

Adorno et al.⁵ estudaram a distribuição de precipitados de prata e a influência da composição na resistividade elétrica das ligas Cu-5,2%Al, Cu-5%Ag, Cu-4,3%Al-4,7%Ag e Cu-8,4%Al-5,3%Ag, usando microscopia eletrônica de varredura, análise por dispersão de raios X (EDX) e medidas de variação da resistividade elétrica com a temperatura de equilíbrio. Os autores observaram a ocorrência de pontos de inflexão nas curvas de variação da resistividade elétrica com a temperatura, para as ligas contendo prata e atribuíram a presença dessas inflexões à dissolução da prata.

Neste trabalho, a influência de adições de 2%, 6% e 8% de prata, em peso, na resistividade elétrica da liga Cu-5%Al foi estudada através de medidas de variação da resistividade elétrica da liga em função da temperatura de aquecimento, em amostras submetidas previamente a um tratamento térmico de recozimento prolongado.

Material e método

Amostras das ligas Cu-5%Al, Cu-5%Al-2%Ag, Cu-5%Al-6%Ag e Cu-5%Al-8%Ag foram inicialmente laminadas e a partir dessas laminas foram obtidos fios de 0,5 mm de diâmetro e cerca de 50 cm de comprimento. Esses fios foram então enrolados como um helicóide e submetidos a um tratamento térmico de recozimento a 800° C durante 4.300 minutos, para alívio de tensões e homogeneização das amostras. Em seguida os fios foram colocados em um porta-amostras especialmente construído, contendo uma haste de cerâmica com quatro condutos internos, por onde foram passados fios de platina. Esses fios de platina foram soldados a ponto, dois a dois, nas extremidades da amostra. Junto ao centro da amostra foi colocado ainda um termopar de cromel/alumel. Todo o conjunto, suportado pela haste de cerâmica, foi colocado dentro de um tubo de Vickor e este tubo foi introduzido no forno.

O controle da temperatura do forno e o registro da variação da resistividade elétrica com a temperatura foram feitos utilizando-se um sistema de controle e aquisição de dados da Microquímica e um multímetro digital HP 34401A, ambos conectados a um microcomputador. Durante a operação o sistema controlava a temperatura do forno, de acordo com a programação feita, e registrava graficamente a temperatura do forno e a leitura do multímetro em função do tempo. Utilizou-se uma fonte estabilizada de corrente contínua e foi aplicada na amostra uma corrente de 100 mA

Resultado e discussão

A [Figura 1](#) mostra o gráfico de variação da diferença de potencial com a temperatura, obtido para a liga Cu-5%Al-8%Ag. Nesse gráfico, pode-se observar a presença de uma queda na diferença de potencial em torno de 750°C. A partir de uma temperatura em torno de 800°C a inclinação da curva parece ficar maior, indicando uma taxa maior de aumento da diferença de potencial. Pode-se supor, então, que a partir de 800° C a prata está quase completamente solubilizada e a resistência elétrica da liga deve ter aumentado. Na verdade se observa um intervalo de temperaturas, o que parece indicar que o processo de solubilização da prata não ocorre em uma determinada temperatura. A queda inicial da diferença de potencial e, conseqüentemente, da resistividade da liga, deve estar relacionada com um rearranjo dos átomos de prata, antes da dissolução, conforme já observado na literatura.⁵

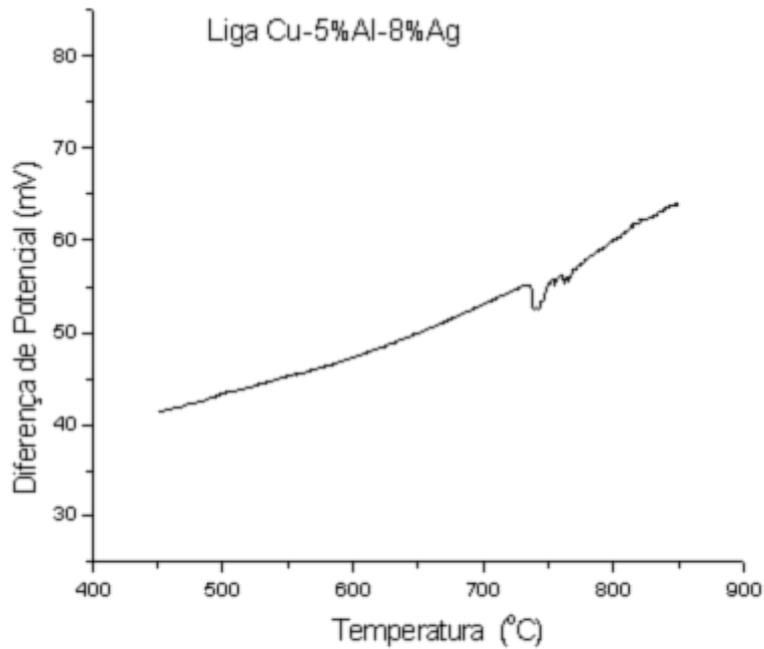


FIGURA 1: Gráfico de variação da diferença de potencial com a temperatura, obtido para a liga Cu-5%Al-8%Ag. Intervalo de variação em torno de 730 a 820°C. Velocidade de aquecimento 10° C/min.

A [Figura 2](#) mostra o gráfico de variação da diferença de potencial com a temperatura, obtido para a liga Cu-5%Al-6%Ag. Neste gráfico também se observa um intervalo de temperaturas, entre 680 e 780° C, no qual variou a diferença de potencial da liga e, a partir da temperatura em torno de 780° C, observa-se um aumento na inclinação da curva, indicando novamente que a diferença de potencial e, portanto, a resistividade elétrica da liga, passa a aumentar a uma taxa maior do que anteriormente.

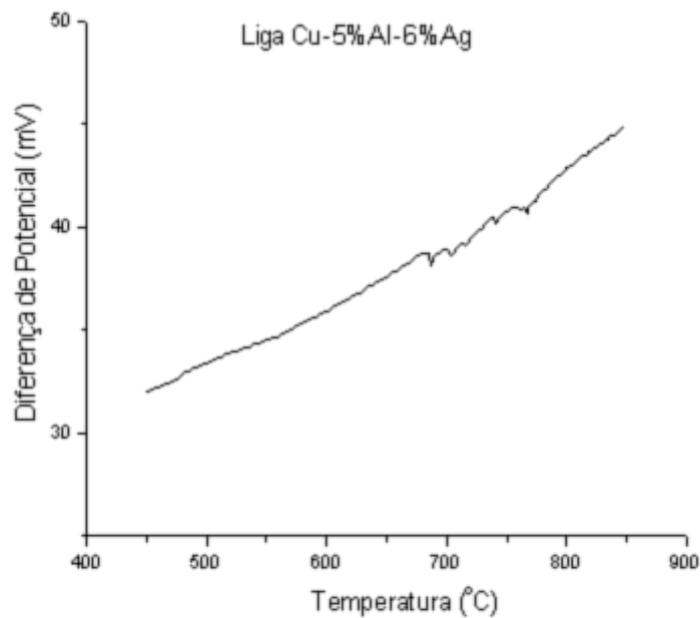


FIGURA 2: Gráfico de variação da diferença de potencial com a temperatura, obtido para a liga Cu-5%Al-6%Ag. Intervalo de variação em torno de 680 a 780°C. Velocidade de aquecimento 5° C/min.

O gráfico de variação da diferença de potencial com a temperatura, obtido para a liga Cu-5%Al-2%Ag, está mostrado na [Figura 3](#). O intervalo de temperaturas onde deve ocorrer o processo de dissolução da prata parece, para esta liga, estar entre 650 e 730°C.

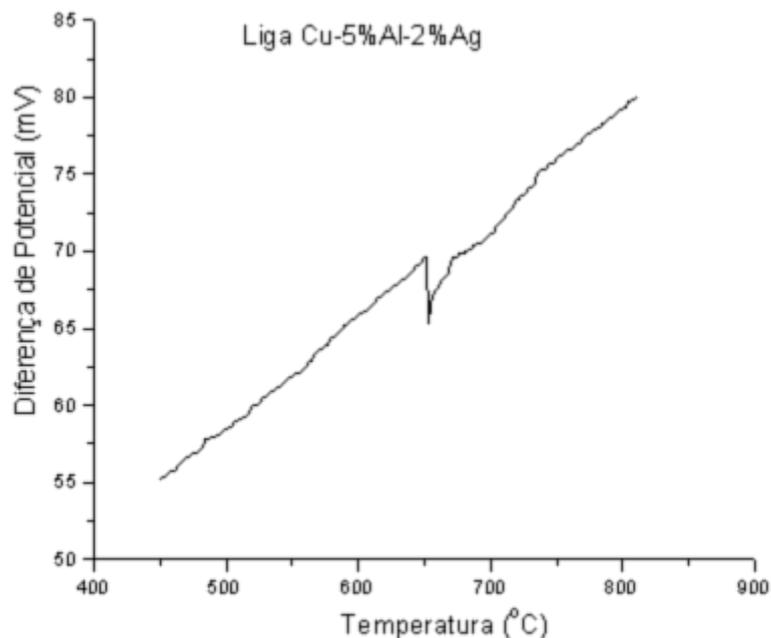


FIGURA 3: Gráfico de variação da diferença de potencial com a temperatura, obtido para a liga Cu-5%Al-2%Ag. Intervalo de variação em torno de 650 a 750°C. Velocidade de aquecimento 5° C/min.

Os dados obtidos parecem indicar que a dissolução da prata ocorre no intervalo de temperaturas entre 730 e 820°C, aproximadamente, para a liga contendo 8%Ag e entre 680 a 780°C para a liga que contém 6 %Ag em peso. Para a liga contendo 2%Ag em peso, este intervalo parece estar entre 650 e 730°C. Esses resultados estão razoavelmente de acordo com aqueles citados na literatura ^{3,9} e obtidos através de outras técnicas, principalmente análise térmica diferencial, que indicam a região de solubilização completa da prata, para algumas ligas de Cu-Al-Ag, entre 650 e 750°C.

Foi feito ainda um estudo da influência da velocidade de aquecimento da amostra no registro da variação da diferença de potencial com a temperatura, variando-se a velocidade de aquecimento entre 2 e 20°C por minuto. A [Figura 4](#) mostra a curva obtida para a liga Cu-5%Al-2%Ag, com velocidade de aquecimento da amostra de 2°C por minuto. A [Figura 5](#) mostra a curva obtida para a liga Cu-5%Al-8%Ag, com velocidade de aquecimento de 5°C por minuto. Comparando-se a [Figura 3](#) com a [Figura 4](#) e a [Figura 1](#) com a [Figura 5](#), pode-se observar que o aumento da velocidade de aquecimento possibilitou um registro mais detalhado do evento. Entretanto, para velocidades maiores que as citadas não foi observada uma melhoria no registro, indicando que o valor ideal, para cada concentração, deve ser determinado caso a caso.

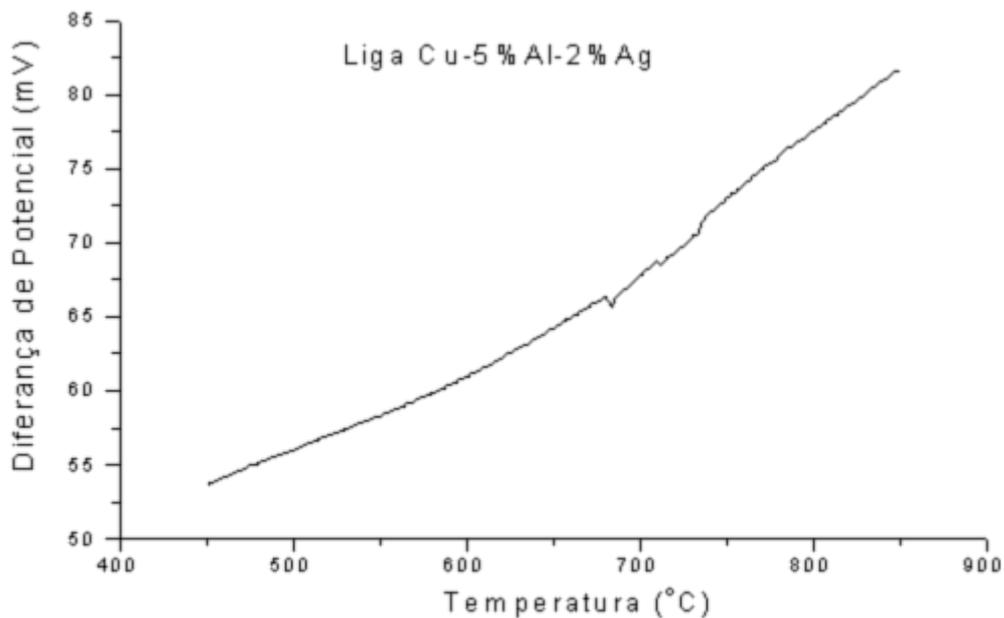


FIGURA 4: Gráfico de variação da diferença de potencial com a temperatura, obtido para a liga Cu-5%Al-2%Ag. Velocidade de aquecimento 2° C/min.

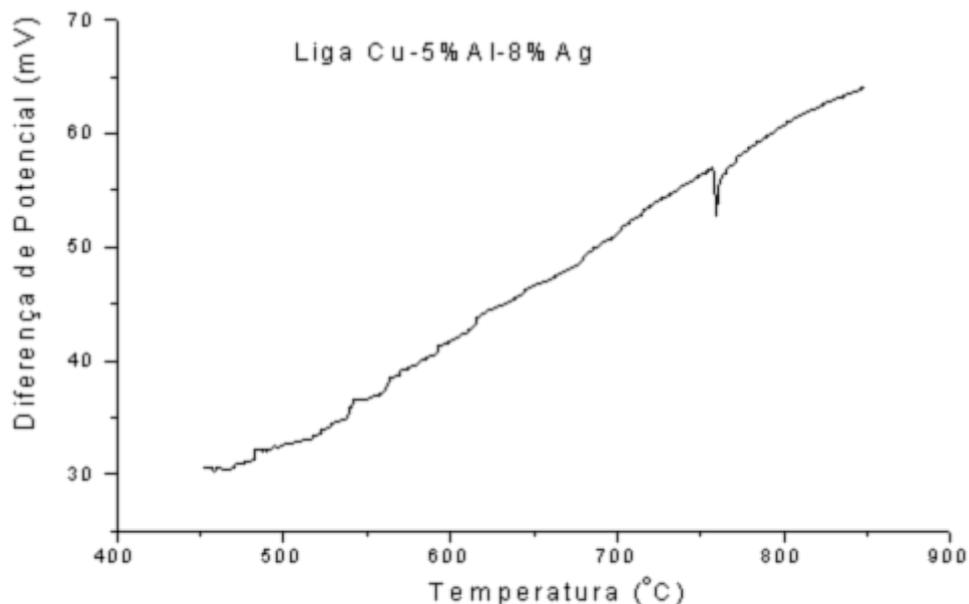


FIGURA 5: Gráfico de variação da diferença de potencial com a temperatura, obtido para a liga Cu-5%Al-8%Ag. Velocidade de aquecimento 5° C/min.

A transformação dos dados obtidos, de diferença de potencial para resistividade, foi feita utilizando-se os valores do comprimento e da área da seção transversal de cada amostra, juntamente com o valor da corrente aplicada, 100 mA, substituídos na fórmula $R = \rho \frac{L}{A}$ ou $\rho = \frac{\Delta V A}{L I}$ na qual $r =$ resistividade elétrica, $D V =$ diferença de potencial; $A =$ área da seção transversal da amostra; $L =$ comprimento da amostra; e $I =$ corrente aplicada. A área da seção transversal das amostras utilizadas foi razoavelmente constante, em torno de $1,96 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$.

A [Figura 6](#) mostra o gráfico de variação da resistividade elétrica com a temperatura, obtido para todas as ligas estudadas submetidas a um tratamento prévio de recozimento. As curvas correspondentes a cada liga foram obtidas em velocidades diferentes de aquecimento, sendo colocadas no gráfico aquelas que mostraram uma melhor definição do evento. Nesse gráfico pode-se observar que a curva correspondente à liga Cu-5%Al não apresenta nenhuma inflexão, o que permite associar as inflexões observadas nas outras curvas à presença da prata nas ligas utilizadas. Observa-se também que a curva para cada uma das ligas contendo prata tem uma posição diferente no gráfico, ficando acima da curva correspondente à liga Cu-5%Al e indicando um aumento da resistividade elétrica com a concentração de prata. Os valores obtidos para a resistividade elétrica das ligas estudadas estão razoavelmente de acordo com aqueles citados na literatura.⁵

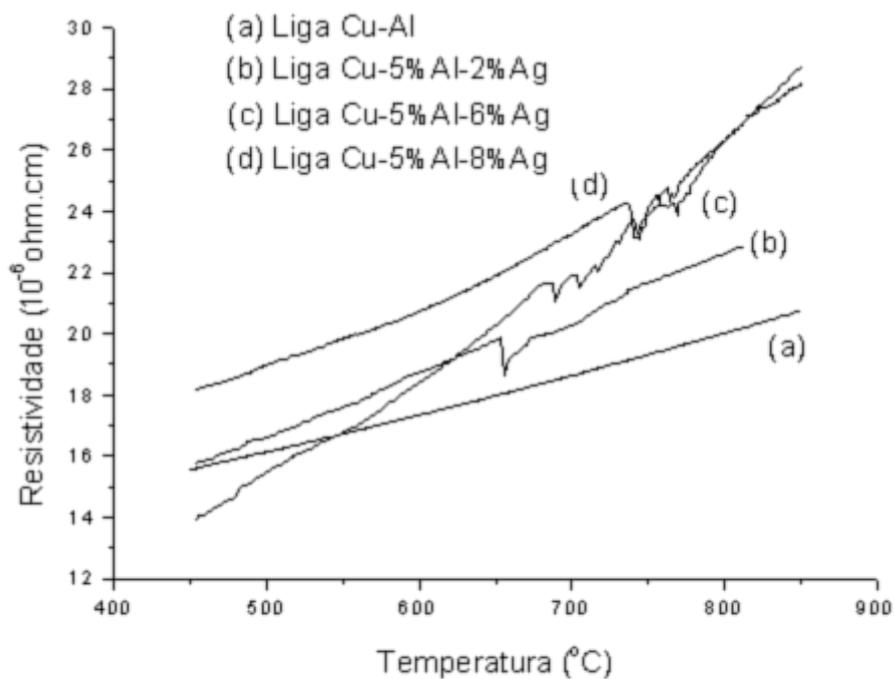


FIGURA 6: Gráfico de variação da resistividade elétrica com a temperatura, obtido para todas as ligas estudadas submetidas a um tratamento prévio de recozimento.

Conclusão

Os resultados obtidos indicaram que é possível registrar o intervalo onde ocorre a dissolução da prata, adicionada à liga Cu-5%Al, por medidas de variação da resistividade elétrica com a temperatura de aquecimento. Esse intervalo parece ser modificado em função da concentração de prata, ocorrendo um deslocamento do mesmo para valores menores da temperatura conforme diminui o teor de prata. O valor da resistividade elétrica das amostras utilizadas parece aumentar proporcionalmente com a concentração de prata. Do ponto de vista da ductibilidade da liga, quanto maior a concentração de prata maior a dureza e menor a ductibilidade, pois as ligas com maior teor de prata apresentaram maiores dificuldades na obtenção dos fios. Os dados de variação da resistividade elétrica em função da temperatura, obtidos para as ligas estudadas, indicaram que quanto menor o teor de prata, menor o valor da temperatura de transição da região bifásica para a região monofásica, ou seja, menor a temperatura onde ocorre a dissolução da prata precipitada.

O sistema utilizado, de registro contínuo da variação da resistividade elétrica com a temperatura de aquecimento da amostra, mostrou-se muito mais sensível e preciso do que aquele de medidas de variação da resistência elétrica com a temperatura no equilíbrio térmico, empregado para determinar a temperatura de solubilização da prata em ligas de Cu-Al-Ag com composições bastante próximas daquelas utilizadas neste trabalho. Com as medidas feitas no equilíbrio, foi necessário utilizar as derivadas das curvas de variação da resistência elétrica com a temperatura de aquecimento para determinar a região de temperaturas onde ocorre a solubilização da prata.⁶

Um dos parâmetros que pareceu bastante crítico foi a velocidade de aquecimento da amostra. Foram feitos ensaios com diversas velocidades de aquecimento, até 10°C/min, e os melhores resultados foram obtidos na velocidade de 5°C/min.

Agradecimento

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

ADORNO, A. T. et al. Influence of silver additions on the electrical resistivity of the Cu-5%Al alloy. *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.24, p.103-112, 1999.

ABSTRACT: The influence of additions of 2%, 6%, and 8 wt. % Ag on the electrical resistivity of the Cu-5 wt. % Al alloy was studied by the four-probe d.c. method and an automated recorder system. The results indicated that the electrical resistivity of the alloy increases with silver concentration and that the inflexions on the curves of electrical resistivity changes with temperature may be ascribed to silver solubilization on the Cu-Al matrix. It was also observed that the sample heating rate may change the shape of the curve recorded.

KEYWORDS: Electrical resistivity; silver additions; copper-based alloys

Referências bibliográficas

1 Adorno, A.T. *Diagrama de equilíbrio da liga Cu-Al-Ag*. São Carlos, 1987. 135 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) - Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo.

2 ADORNO, A.T.; BEATRICE, C.R.S.; BENEDETTI, A.V.; CABOT, P.L. Silver dissolution on copper-based alloys. *J. Mat. Sci. (Hampshire)*, v.28, p.411-14, 1993.

3 _____. Phase relationships in the copper-silver-aluminium ternary system, near the copper-rich corner. *J. Mat. Sci. Lett. (London)*, V.8, p.1294-97, 1989.

4 ADORNO, A.T.; CILENSE, M.; GÁRLIPP, W. Mechanical properties and precipitation energy of the Cu-Al-Ag (5.4%Al-5.2%Ag) alloy. *J. Mat. Sci. Lett. (London)*, v.6, p.163-4, 1987.

5 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. Alloys Comp. (Lausanne)*, v.268, p.122-9, 1998.

6 CILENSE, M., LOPES, M.A., ADORNO, A.T., BEATRICE, C.R.S. Determinação da temperatura de solubilização da prata em ligas de Cu-Al-Ag por medidas de resistência elétrica. *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.23, p.81-9, 1998.

7 MASSALSKI, T.B., ed. *Binary alloy phase diagrams*. 2.nd., Ohio: American Society for Metals, Metals Park, 1992, vol. 1, p.141-3.

8 MASSALSKI, T.B., PEREPEZKO, J.H. Constitution and phase relationships in the copper-silver-aluminium ternary system *Z. Metallkde. (Stuttgarrt)*, v.64, n. 3, p.176-81, 1973.

9 PANSERI, C., LEONI, M. II Diagramma di stato ternario rame - alluminio-argento nella zona ad elevata percentuale di rame. *Alluminio (Milano)*, v.30, n.6, p.289-98, 1961.

Recebido em 28.1.1999.

Aceito em 25.2.1999.

* Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UNESP - 14801-970 - Araraquara - SP - Brasil.

** Aluno de Iniciação Científica - Bolsista da Fapesp.