

# Eclética Química

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

**Eclet. Quím. vol.25 São Paulo 2000**

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702000000100005>

## **INFLUÊNCIA DE ADIÇÕES DE PRATA NA CINÉTICA DE RECRISTALIZAÇÃO DA LIGA CU-5%Al**

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 dureza<sup>1</sup>, resistência à corrosão sob tensão<sup>2</sup>, resistividade elétrica<sup>3</sup>, sem modificar apreciavelmente sua plasticidade e usinabilidade. As adições de prata também introduzem mudanças na microestrutura<sup>4</sup> e na cinética da decomposição eutetóide<sup>5</sup>. As fases do sistema Cu-Al-Ag são estruturalmente análogas àquelas observadas nos sistemas binários, sem fases ternárias intermediárias<sup>6,7</sup>.

Adorno et al.<sup>8</sup> 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.<sup>9</sup> 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.

Choppra e Niessen<sup>10, 11</sup> 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 Hilliard<sup>12</sup>.

## Material e Métodos

As ligas estudadas foram preparadas em um forno de indução Inductotherm sob atmosfera de argônio, utilizando-se um cadinho 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<sub>3</sub> concentrado, 20 g de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 30 mL de H<sub>2</sub>O destilada.

A variação do tamanho dos grãos com o tempo e a temperatura de envelhecimento foi medida utilizando-se o método de Hilliard<sup>12</sup>, 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:

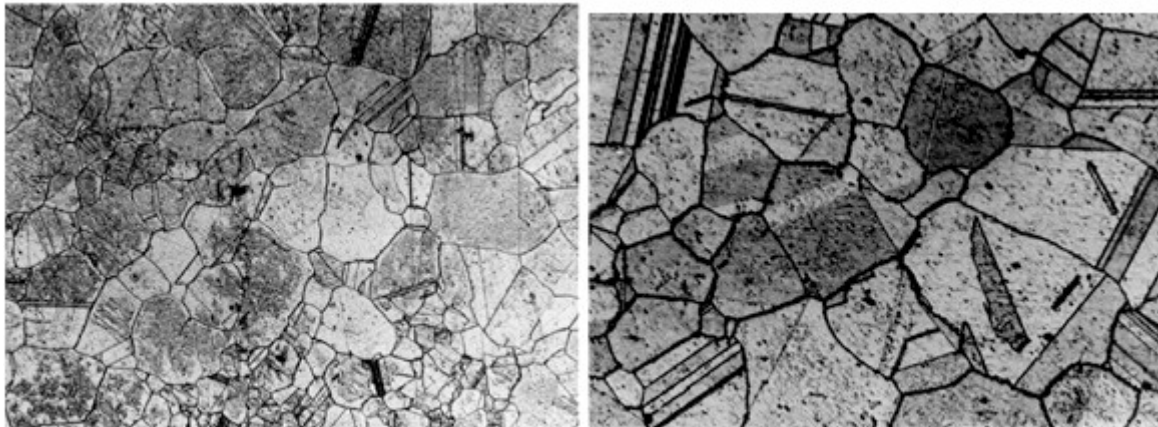
$$L_{\text{médio}} = \frac{L}{N.M}$$

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 Arrhenius<sup>13</sup>.

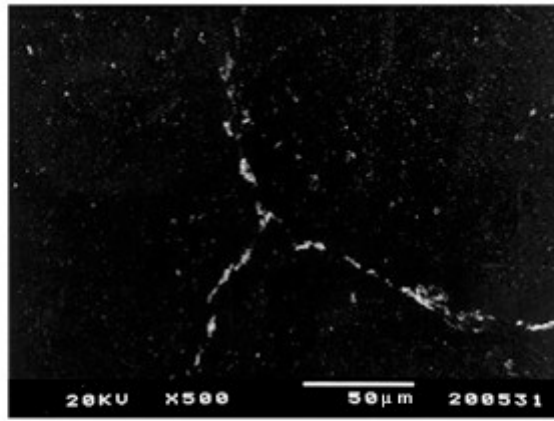
## Resultados e Discussão.

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.



(a)

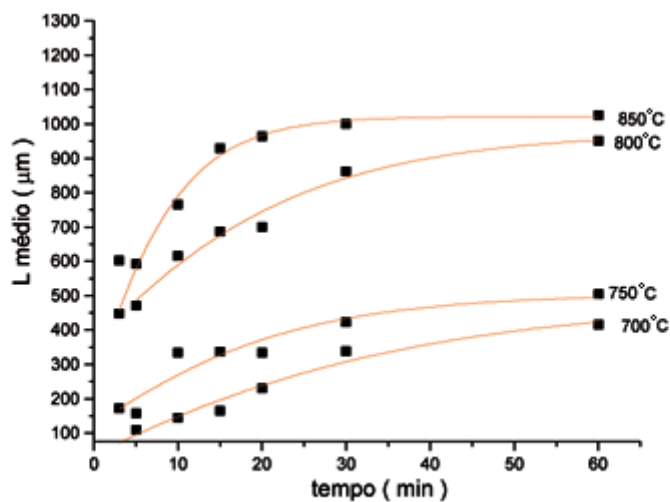
(b)



(c)

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 850 °C durante 20 minutos (MO, 150x). Liga Cu-5%Al-8%Ag: (c) submetida a deformação de 90% e envelhecida a 700 °C durante 15 minutos (MEV).

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)

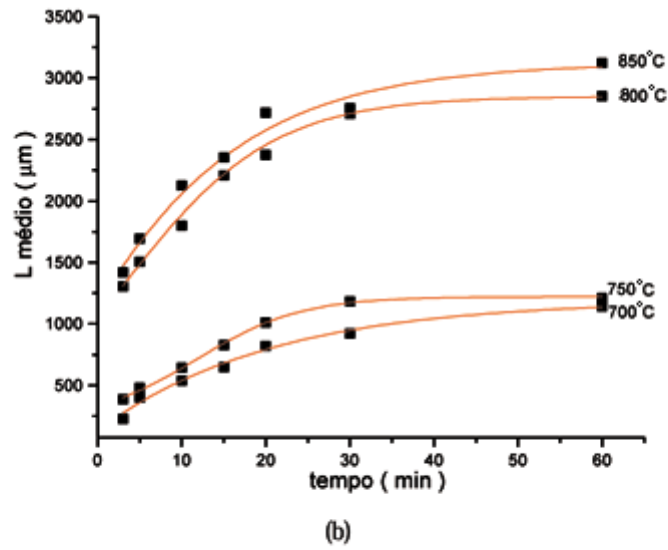
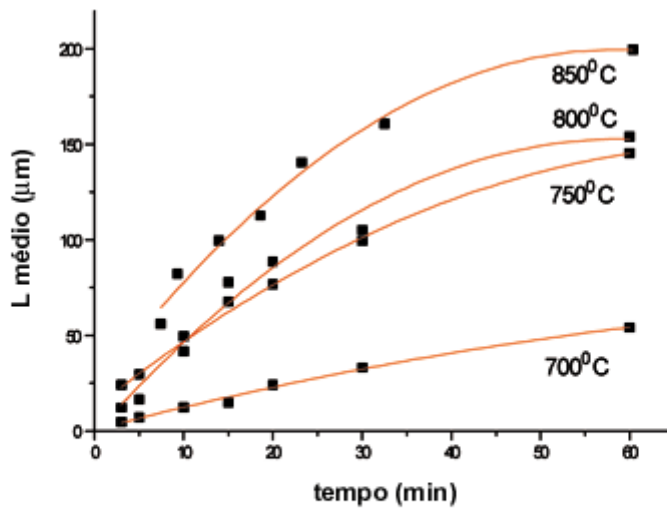
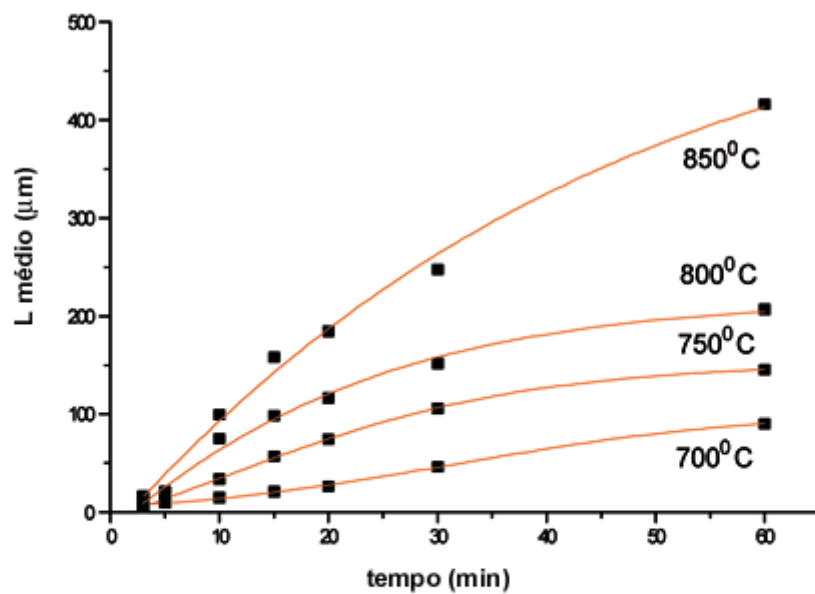


FIGURA 2- Variação do tamanho médio dos grãos, com o tempo de envelhecimento, nas quatro temperaturas consideradas, obtida para a liga Cu-5%Al, com taxa de deformação de 40% (a) e 90% (b).



(a)



(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-6%Ag, com taxa de deformação de 70% (a) e 90% (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 I](#) 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 da energia de ativação para crescimento de grão obtidos para as ligas estudadas, nas diferentes taxas de deformação

<i>Liga</i>	<i>Deformação</i>	<i>Q (kJ mol<sup>-1</sup>)</i>
Cu-5%Al	40%	134,2
	70%	124,7
	90%	89,5
Cu-5%Al-2%Ag	40%	128,7
	70%	123,4
	90%	95,9
Cu-5%Al-4%Ag	40%	88,3
	70%	83,3
	90%	74,7
Cu-5%Al-6%Ag	40%	78,8
	70%	73,6
	90%	58,6
Cu-5%Al-8%Ag	40%	55,9
	70%	41,8
	90%	24,2

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 ligas estudadas, nas taxas de deformação consideradas.

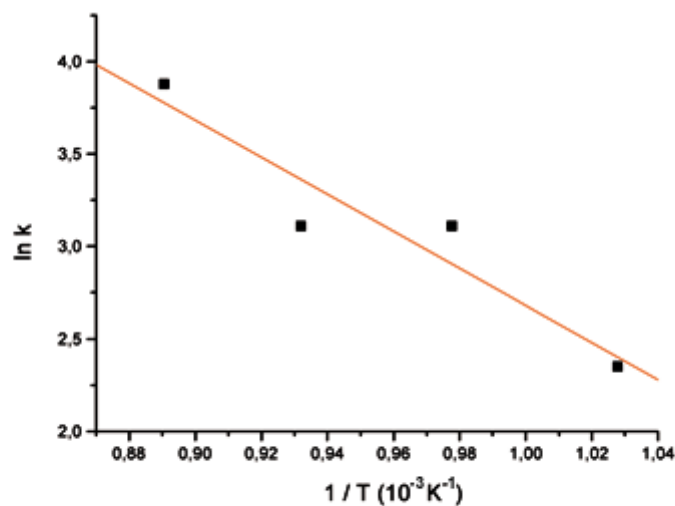


FIGURA 4 - Gráfico de  $\ln k$  em função do inverso da temperatura absoluta, obtido para liga Cu-5%Al-4%Ag deformada de 70%.

## 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. [ [Links](#) ]
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. [ [Links](#) ]
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. [ [Links](#) ]
4. ARRUDA, G. J., ADORNO, A. T., BENEDETTI, A. V., FERNANDEZ, J. AND GUILMANY, 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. [ [Links](#) ]
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. [ [Links](#) ]
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. [ [Links](#) ]

7. ADORNO, A. T.; CILENSE, M.; GÁRLIPP, 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. [ [Links](#) ]
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. [ [Links](#) ]
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. [ [Links](#) ]
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. [ [Links](#) ]
11. CHOPRA, O. K., NIESSEN, P. Recrystallization in internally oxidized Cu-Ag-Al alloys. *J. Mat. Sci.* v. 9(2), p. 279- 288, 1974. [ [Links](#) ]
12. HILLIARD, J. E. Stimating grain size by the intercept method. *Metal Progress* v. 85, p. 99-102, 1964. [ [Links](#) ]
13. PORTER, D. A., EASTERLING, K. E. Phase transformations in metals and alloys. London, Van Nostrand, 1984, 446 p. [ [Links](#) ]

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)