

Eclética Química

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

Eclet. Quím. vol.22 São Paulo 1997

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46701997000100011>

Influência de adições de prata na cinética de precipitação da liga Cu-5%Al

Antonio Tallarico ADORNO*

Marco Roberto GUERREIRO**

Romeu MAGNANI*

Assis Vicente BENEDETTI*

RESUMO: A influência de adições de 2%, 4%, 6%, 8% e 10% de prata, em massa, na cinética de formação e precipitação de precipitados ricos em prata, na liga Cu-5% Al foi estudada através de medidas de variação da microdureza com a temperatura e o tempo. Os resultados obtidos indicaram que a presença da prata aumenta consideravelmente a dureza da liga e também interfere na cinética de precipitação, com uma mudança mecanística no processo que está relacionada com o teor de prata das ligas.

PALAVRAS-CHAVE: Cinética de precipitação; microdureza; adições de prata; ligas a base de cobre.

Introdução

Sabe-se que a adição de pequenas quantidades de prata à liga Cu-Al melhoram sua resistência à corrosão sob tensão,⁹ aumentam sua dureza² e introduzem algumas modificações na microestrutura e na cinética da decomposição eutetóide.^{10,4} A presença da prata também interfere na resistividade elétrica da liga e algumas inflexões nas curvas de resistividade elétrica em função da temperatura foram atribuídas à dissolução e coalescência de precipitados ricos em prata.¹ A solubilidade da prata na liga Cu-5%Al é de cerca de 6% em peso a 850°C e acima desta concentração observa-se a formação de uma fase rica em prata (solução sólida de Cu e Al na prata).³

Neste trabalho, a influência de adições de prata na cinética de formação e precipitação de precipitados ricos em prata, na liga Cu-5% Al foi estudada através de medidas isocrônicas de variação da microdureza com a temperatura de têmpera e de medidas isotérmicas de variação da

microdureza com o tempo de envelhecimento, em ligas de Cu-5% Al contendo 2%, 4%, 6%, 8% e 10% Ag, em massa.

Material e métodos

As ligas foram preparadas em um forno de indução sob atmosfera de argônio, usando-se um cadinho de grafite e materiais com pureza igual a 99,9% m/m. A análise química das ligas mostrou valores muito próximos daqueles das composições nominais. As medidas de microdureza Vickers foram obtidas utilizando-se um microdurímetro digital Bueler Micromet 2003 e carga de 4,9N. Cada valor da dureza correspondeu à média de dez impressões e o desvio observado ficou em torno de 2%.

Foram obtidas, para cada liga, lâminas quadradas com cerca de 1,0 mm de espessura e 5,0 mm de comprimento. Essas amostras foram recozidas durante 120 horas a 850°C, para homogeneização. Seis amostras recozidas de cada liga foram então mantidas a 850°C durante 1 hora e submetidas a têmpera em água gelada, para solubilização da prata. Uma dessas seis amostras foi em seguida submetida a têmperas sucessivas, nas temperaturas de 150 até 850°C, após ser mantida 1 hora em cada temperatura. As medidas de dureza nessas amostras submetidas a têmpera forneceram então as curvas isocrônicas de variação da dureza com a temperatura de têmpera. As outras cinco amostras restantes de cada liga foram submetidas a um tratamento de envelhecimento nas temperaturas de 375, 400, 425, 450 e 475°C, respectivamente e as medidas de dureza em cada amostra forneceram as curvas isotérmicas de variação da dureza com o tempo de envelhecimento. Dessa forma, todas as amostras utilizadas na obtenção das curvas isocrônicas e isotérmicas se encontravam na mesma situação inicial, aquela de máxima solubilização da prata.^{9,3}

Resultados e discussão

A [Figura 1](#) mostra o gráfico de variação isocrônica da dureza com a temperatura de têmpera, para as ligas 1 (Cu-5%Al), 2(Cu-5%Al-2%Ag), 3(Cu-5%Al-4%Ag), 4(Cu-5%Al-6%Ag), 5(Cu-5%Al-8%Ag) e 6(Cu-5%Al-10%Ag). Nesse gráfico pode-se observar que a dureza das ligas aumenta com a temperatura de têmpera até um máximo, localizado em torno de 425°C para todas as ligas contendo prata, e depois diminui até atingir um valor próximo daquele observado para as temperaturas iniciais. Observa-se também que a dureza das ligas aumenta com o teor de prata. A curva obtida para a liga 1 (Cu-5%Al) foi incluída nesse gráfico para evidenciar que não ocorre endurecimento sem adição de prata, o que já era esperado, uma vez que, até em torno de 8% em massa, a solubilidade do alumínio no cobre é completa⁸ não sendo possível obter, nesse intervalo de composições, uma resposta a tratamentos de endurecimento por envelhecimento na liga Cu-Al.

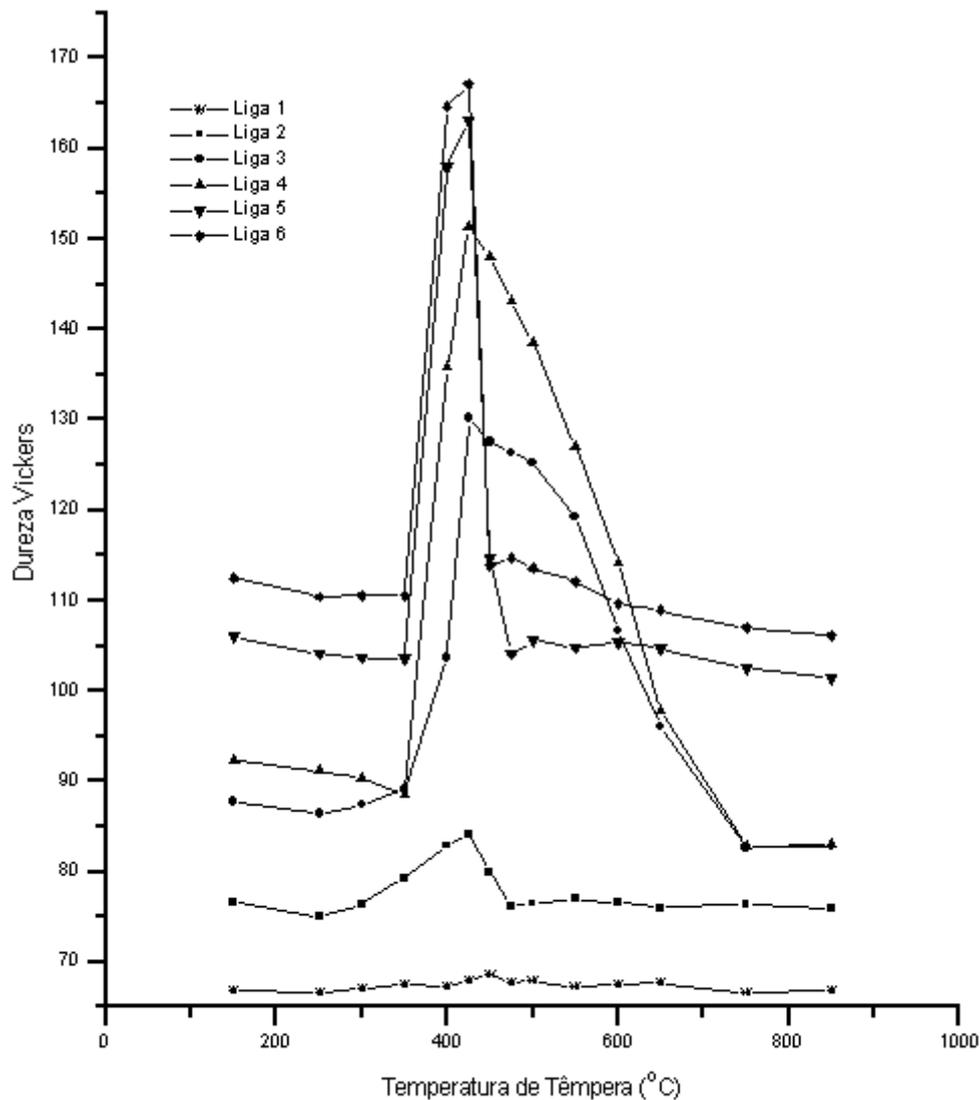


FIGURA 1 - Variação isocrônica da dureza das ligas em função da temperatura de têmpera.

As variações na dureza observadas na [Figura 1](#) devem estar associadas à presença de precipitados ricos em prata. Todas as ligas foram inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C porque nesta temperatura a dissolução da prata na matriz deve ser máxima. A quantidade de precipitados ricos em prata (Cu e Al dissolvidos em Ag) deve aumentar com a temperatura de têmpera até em torno de 425°C e a partir desta temperatura o agrupamento desses precipitados deve predominar sobre sua formação e causar uma queda na dureza das ligas. Além disso, nas temperaturas de têmpera mais elevadas, esses precipitados são novamente dissolvidos na matriz e os valores da dureza no final das curvas são próximos dos valores iniciais. O máximo de dureza para todas as curvas da [Figura 1](#) está em torno de 425°C, o que indica que o processo de precipitação está também próximo de um máximo nesta temperatura. Com base nesse fato foram selecionadas as temperaturas de 375, 400, 425, 450 e 475°C, ao redor desse máximo, para o envelhecimento das ligas e consequente estudo da cinética de precipitação.

As [Figuras 2](#), [3](#), [4](#), [5](#) e [6](#) mostram, respectivamente, os gráficos de variação isotérmica da dureza com o tempo de envelhecimento, para as ligas com adições de prata envelhecidas nas cinco

temperaturas escolhidas. Todas as curvas foram ajustadas aos pontos experimentais através de um método não-linear de mínimos quadrados.¹¹ Nessas figuras pode-se observar que o aumento na dureza foi sempre precedido de um período de incubação, que diminui com o aumento da temperatura e com o aumento da porcentagem de prata. Pode-se observar também que os valores da dureza máxima, para cada liga, aumentam bastante com o aumento da concentração de prata, assim como os valores iniciais da dureza. Já o efeito do aumento da temperatura de envelhecimento não é tão marcante em relação aos valores iniciais e finais da dureza das ligas contendo prata.

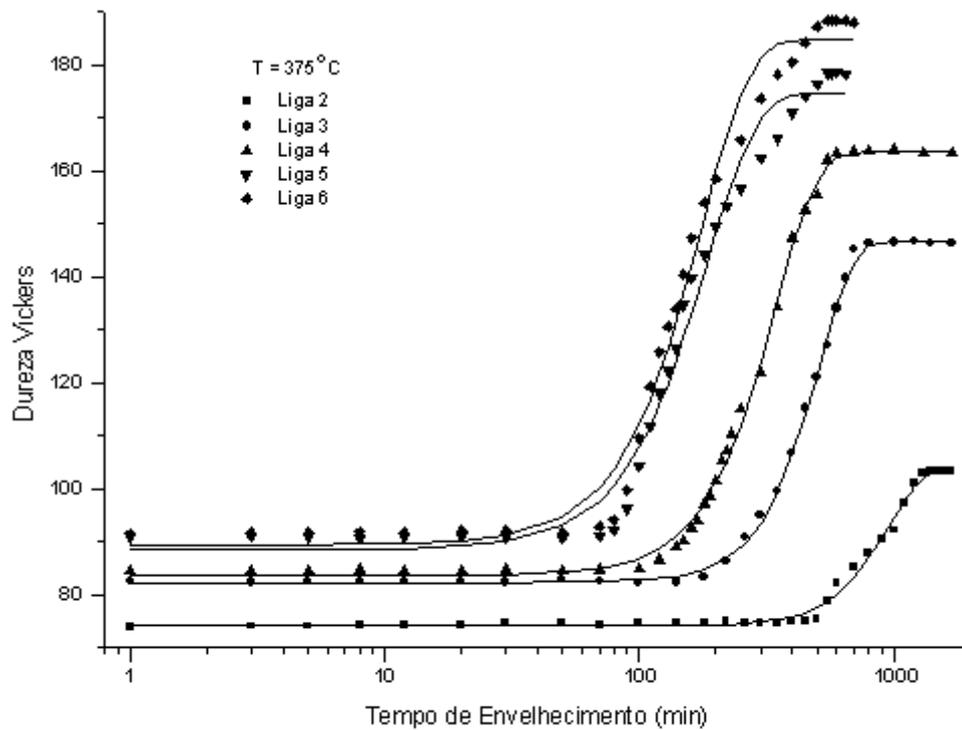


FIGURA 2 - Curvas isotérmicas de variação da dureza com o tempo, para as ligas envelhecidas a 375°C.

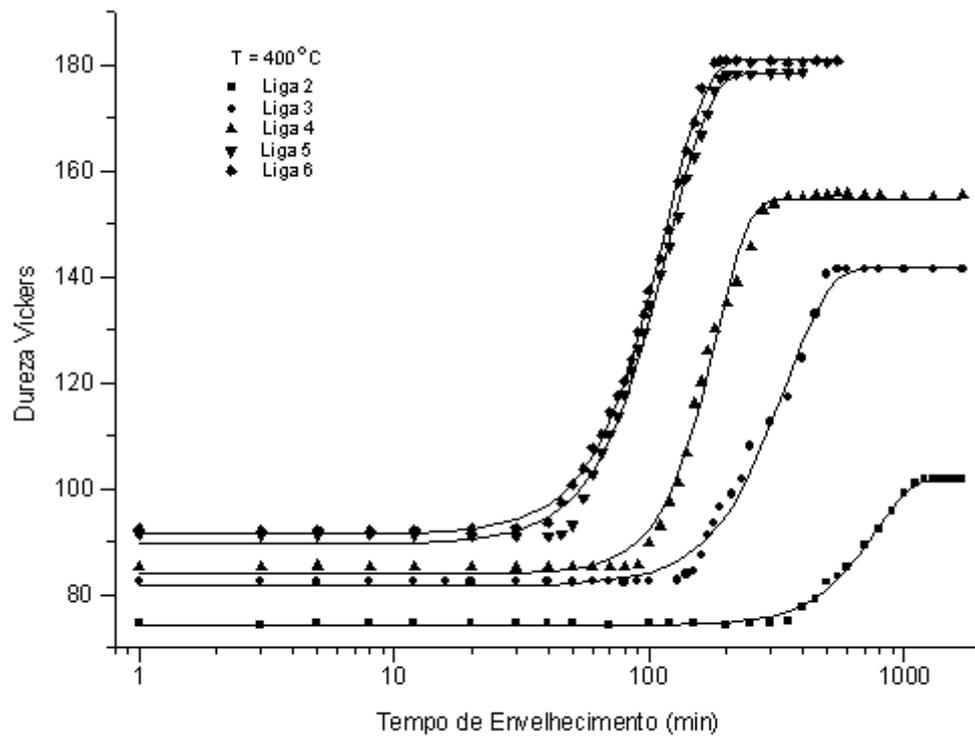


FIGURA 3 - Curvas isotérmicas de variação da dureza com o tempo, para as ligas envelhecidas a 400°C.

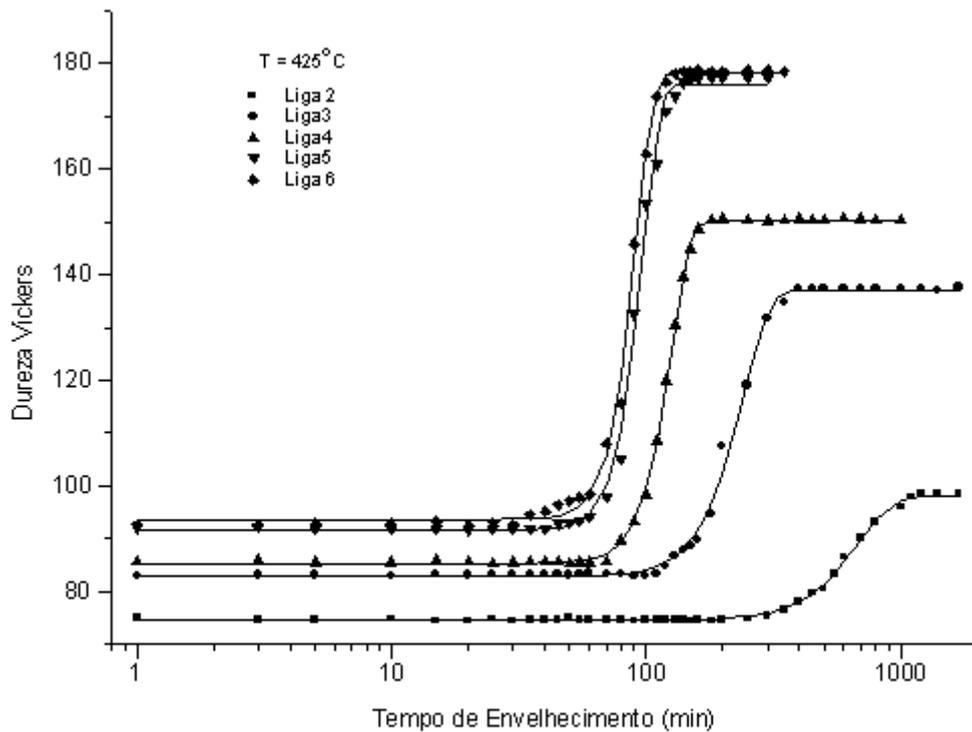


FIGURA 4 - Curvas isotérmicas de variação da dureza com o tempo, para as ligas envelhecidas a 425°C.

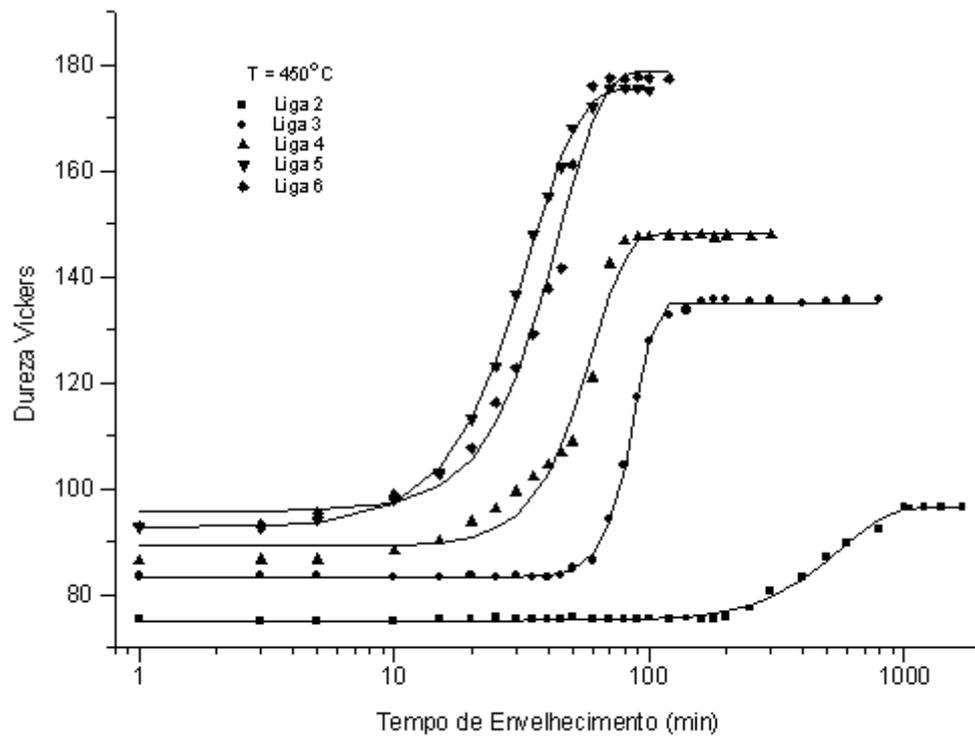


FIGURA 5 - Curvas isotérmicas de variação da dureza com o tempo, para as ligas envelhecidas a 450°C.

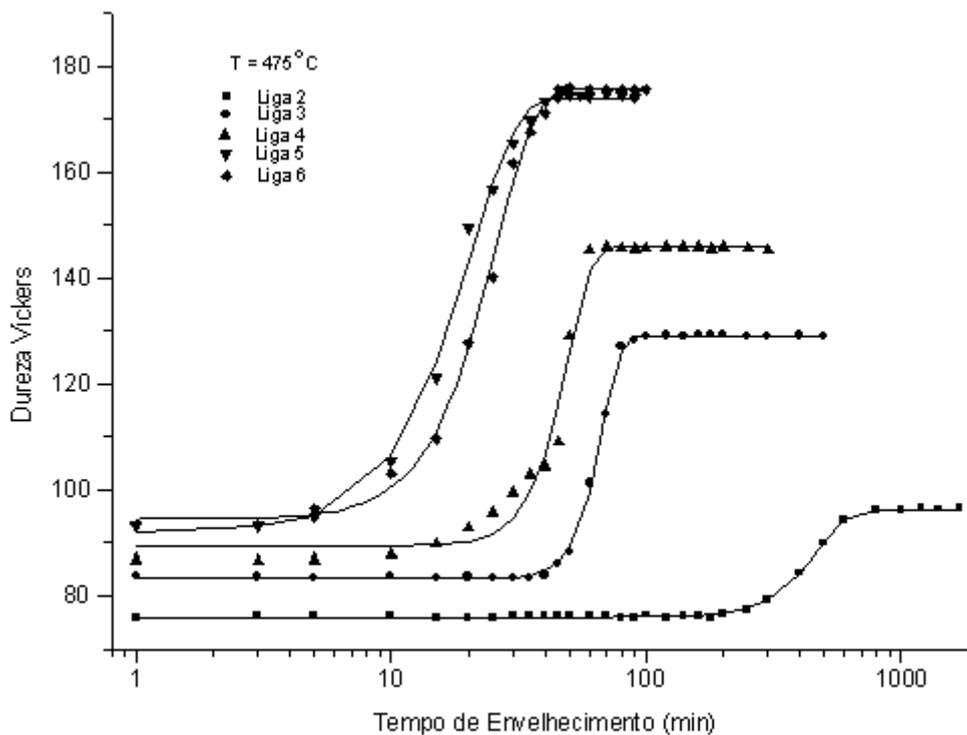


FIGURA 6 - Curvas isotérmicas de variação da dureza com o tempo, para as ligas envelhecidas a 475°C.

O aumento da dureza inicial com o teor de prata nas ligas pode ser atribuído à distorção da rede

cristalina da matriz em função do maior raio atômico da prata em relação ao cobre.⁵ O aumento do teor de prata na matriz, produzido pela têmpera a partir de 850°C, conforme cresce a concentração de prata na liga facilita o início do processo de formação de precipitados, diminuindo consequentemente o período de incubação.

A influência relativamente pequena da temperatura de envelhecimento, nos valores da variação de microdureza inicial e final, pode ser atribuída ao fato das temperaturas escolhidas se localizarem próximas daquela na qual se observa o máximo de precipitação. Além disso, observa-se que as curvas correspondentes às ligas 5 e 6, que contêm concentrações de prata ligeiramente acima do limite de sua solubilidade, são praticamente coincidentes dentro do erro experimental. Este resultado pode ser atribuído ao fato da quantidade de prata, disponível para formar os precipitados, ser praticamente a mesma nas duas ligas.

As curvas sigmoidais isotérmicas obtidas nas [Figuras 2 a 6](#) indicam que a cinética de precipitação pode ser descrita pela equação de Johnson-Mehl-Avrami, colocada em sua forma mais conveniente,⁷

$$H = A - (A-B) \exp [-(kt)^n] \quad (1)$$

onde k e n são parâmetros cinéticos correspondentes ao início do processo de precipitação, H é a microdureza no tempo t, que se relaciona com a fração transformada y através da relação:

$$y = (H - B)/(A - B)$$

A é o valor da dureza quando o processo é completado e B é o valor inicial da dureza, a uma dada temperatura. Os valores de n e k obtidos a partir da equação (1) a 375, 400, 425, 450 e 475°C estão mostrados na [Tabela 1](#).

Tabela 1 - Valores das constantes n e k obtidos da equação de Johnson-Mehl-Avram.

Temp.(° C)	375		400		425		450		475		
	Liga	n	k	n	k	n	k	n	k	n	k
2		3,2	0,0011	3,0	0,0013	3,4	0,0015	2,3	0,0018	3,8	0,0021
3		3,1	0,0020	2,6	0,0030	4,3	0,0041	6,1	0,0112	6,5	0,0147
4		2,6	0,0029	3,4	0,0055	5,9	0,0079	4,2	0,0166	4,7	0,0202
5		2,2	0,0054	2,6	0,0084	6,6	0,0102	2,3	0,0291	2,3	0,0495
6		2,3	0,0057	2,6	0,0087	6,6	0,0108	2,6	0,0226	2,7	0,0389

Na [Tabela 1](#), segundo os critérios propostos por Christian,⁶ os valores de n obtidos para a liga 2 (Cu-5%Al-2%Ag) indicam uma taxa de nucleação praticamente nula (n = 3,2 a 375°C, n = 3,0 a 400°C e n = 3,4 a 425°C), isto é, o a população de núcleos permanece constante. Com o aumento da temperatura para 450°C há uma perturbação dada pela nucleação mista nas arestas e nos vértices dos grãos (n = 2,3) e em seguida a taxa é decrescente (n = 3,8 a 475°C). Para a liga 3 (Cu-5%Al-

4%Ag), os valores de n obtidos, inicialmente indicam uma taxa de nucleação nula ($n = 3,1$ para $T = 375^\circ\text{C}$ e $n = 2,6$ para $T = 400^\circ\text{C}$) e uma taxa de nucleação crescente para as demais temperaturas. Para a liga 4 (Cu-5%Al-6%Ag), os valores obtidos sugerem uma taxa de nucleação nula ($n = 2,6$ a 375°C e $n = 3,4$ a 400°C) e a temperaturas maiores uma taxa de nucleação crescente. Os valores de n para as ligas 5 (Cu5%Al-8%Ag) e 6 (Cu-5%Al-10%Ag) na temperatura de 375°C indicam uma nucleação nas arestas e vértices; a 400°C uma taxa de nucleação nula e a 425°C uma taxa de nucleação crescente. Para temperaturas maiores a liga 5 mostra nucleação nas arestas e vértices, enquanto a liga 6 apresenta uma taxa de nucleação nula.

A constante de velocidade k , da equação (1), é descrita pela equação de Arrhenius,

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (2)$$

onde k_0 é um fator pré-exponencial, R é a constante dos gases e E é a energia de ativação para o processo. A [Figura 7](#) mostra o gráfico de $-\ln k$ em função do inverso da temperatura absoluta, para as ligas contendo prata. Os valores da energia de ativação, obtidos do coeficiente angular dessas retas, encontram-se na [Tabela 2](#).

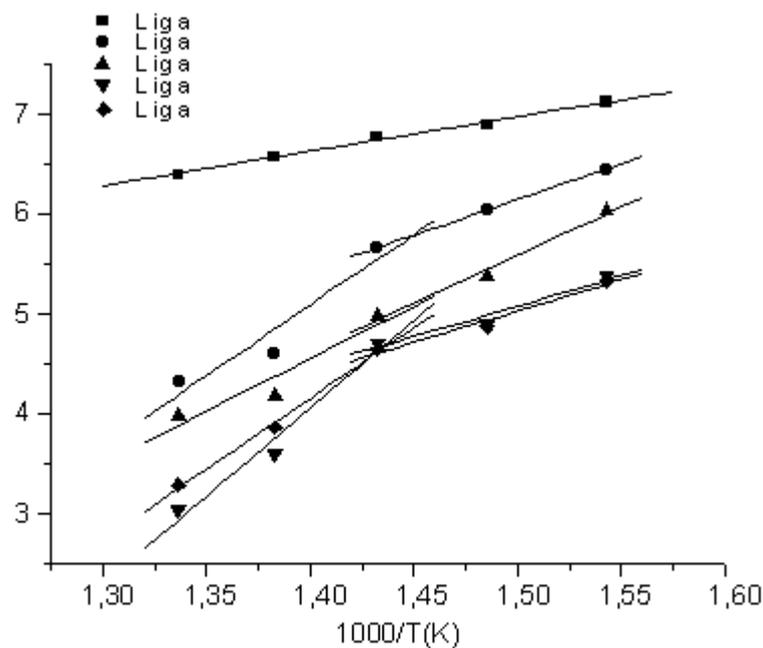


FIGURA 7 - Gráfico de $-\ln k$ em função de $1/T$ para as liga estudadas.

Tabela 2 - Valores da energia de ativação obtidos para as ligas contendo prata.

Liga	2		3		4		5		6	
Intervalo Temp.		a	b	a	b	a	b	a	b	
E (kJ/mol)	27	56	111	75	82	48	138	49	111	

a: 375 - 425°C; 425 - 475°C

A liga 2, com o menor teor de prata, mostra apenas uma região linear em todo o intervalo de temperatura estudado, sugerindo que não há uma mudança de mecanismo do processo de precipitação ou que as mudanças não se refletem numa alteração apreciável na energia de ativação do novo processo. Para as demais ligas observam-se duas regiões lineares, a primeira até cerca de 425°C e a segunda a partir dessa temperatura, resultando em valores de E significativamente diferentes, exceto para a liga 4, para a qual a diferença em E é de apenas cerca de 7 kJ. Este resultado sugere que a mudança de mecanismo para o processo de precipitação em temperaturas ao redor de 425°C é tal que praticamente dobra os valores da energia de ativação. Verifica-se também que a energia de ativação para cada processo é praticamente independente da concentração de prata, para valores acima de 2% Ag. A partir dos resultados de energia de ativação pode-se dizer que a liga 2 apresenta comportamento bastante diferenciado das demais e que na liga 4, onde a concentração de prata a 850°C está próxima do seu limite de solubilidade, a mudança mecanística não fica bem definida neste intervalo de temperaturas.

Conclusões

Os resultados obtidos indicaram que o teor de prata influi na dureza e na cinética de precipitação da liga Cu-5%Al. As adições de prata permitem que se obtenha endurecimento por envelhecimento na liga Cu-5%Al e observa-se que, quanto maior o teor de prata maior é o valor da dureza inicial e da dureza final das ligas. Além disso, quanto maior o teor de prata menor é o período de incubação e maior é a velocidade do processo de precipitação.

Os valores obtidos para n, juntamente com os resultados de energia de ativação, indicam que a transição de uma taxa de nucleação nula ou mista para uma taxa de nucleação crescente pode representar a mudança mecanística mais importante no processo de precipitação. Esta interpretação também concorda com a observação de uma região linear única para a liga 2, uma vez que não foi observada nenhuma etapa de nucleação crescente para esta liga.

Agradecimentos

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

ADORNO, A. T., GUERREIRO, M. R., MAGNANI, R., BENEDETTI, A. V. Influence of silver additions on the precipitation kinetics of the Cu-5%Al alloy. *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.22, p.121-132, 1997.

ABSTRACT: The influence of additions of 2, 4, 6, 8 and 10 wt. % Ag on the formation and precipitation kinetics of silver-rich precipitates in the Cu-5 wt. % Al was studied by microhardness changes measurements with the temperature and time. The results indicated that the presence of silver increases the alloy hardness and also interferes on the precipitation kinetics, with a mechanistic change that is related to the silver concentration on the alloys.

KEYWORDS: Precipitation kinetics; microhardness; silver additions; copper-based alloys.

Referências bibliográficas

1 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. 411-4, 1993. [[Links](#)]

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

3 _____. Phase relationships in the copper-silver-aluminium ternary system, near the copper-rich corner. *J. Mat. Sci. Lett.*, v.8, p.1294-7, 1989. [[Links](#)]

4 ARRUDA, G. J., ADORNO, A. T., MAGNANI, R., BEATRICE, C. R. S. Influence of silver additions on the kinetics of eutectoid decomposition in Cu-Al and Cu-Al-Ag alloys. *Materials Letters*, 1997. (Aceito para publicação). [[Links](#)]

5 BORG, R.J., DIENES, G. J. *The physical chemistry of solids*. San Diego: Academic Press, 1992. [[Links](#)]

6 CHRISTIAN, J.W. *The theory of transformations in metals and alloys-part I*. Oxford: Pergamon, 1975. [[Links](#)]

7 MAGNANI, R., ADORNO, A. T. Stability of the Johnson-Mehl-Avrami equation parameters. *J. Mat. Sci.* v. 30, p. 4101-2, 1995. [[Links](#)]

8 MASSALSKI, T. B. (Ed.) *Binary alloy phase diagrams*. Ohio: American Society for Metals, 1992, v.1, p.141. [[Links](#)]

9 PANSERI, C., LEONI, M. Il diagramma di stato ternario rame-alluminio-argento nella zona ad elevata percentuale di rame. *Alluminio*, v. 30, n. 6, p. 289-98, 1961. [[Links](#)]

10 PHILIP, T. V., MACK, J. D. Effect of ternary elements on the eutectoid transformation in aluminum bronze. *Trans. AIME*, v. 224, n. 1, p. 34-42, 1962. [[Links](#)]

11 SEEBER, F. A., WILD, C. J. *Nonlinear regression*. New York: John Wiley, 1989. [[Links](#)]

Recebido em 4.3.1997

Aceito em 20.3.1997

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

** Aluno de Pós-Graduação - Bolsista do CNPq - Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UNESP - 14801-970 - Araraquara - SP - Brasil.