

Eclética Química

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

Eclet. Quím. vol.26 São Paulo 2001

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702001000100008>

DETERMINAÇÃO DAS ENERGIAS DE ATIVAÇÃO PARA NUCLEAÇÃO DE PRECIPITADOS E DIFUSÃO DA PRATA NA LIGA Cu-2%Al COM ADIÇÕES DE PRATA

Antonio Tallarico ADORNO*

Marco Roberto GUERREIRO*+

Assis Vicente BENEDETTI*

RESUMO: As energias de ativação para nucleação de precipitados ricos em prata e de difusão da prata no cobre, em ligas de Cu-2%Al contendo 2, 4, 6, 8, 10 e 12%Ag, em peso, foram determinadas utilizando-se medidas de variação da microdureza com a temperatura e o tempo de envelhecimento. Os resultados indicaram que, com o método utilizado, é possível obter valores para as energias de ativação para nucleação da fase rica em prata e de difusão da prata no cobre bastante próximos daqueles citados na literatura.

PALAVRAS-CHAVE: energia de ativação; nucleação; difusão; microdureza; adições de prata; ligas a base de cobre.

Introdução

Sabe-se que adições de prata a ligas de Cu-Al permitem que se obtenha endurecimento por envelhecimento para concentrações de Al abaixo do limite de solubilidade a-Cu-Al e, para tempos de envelhecimento elevados (superiores a 1000 minutos), verifica-se um decréscimo na dureza, em um processo que envolve segregação de Ag e Al². Foi observada também uma mudança mecanística na cinética de precipitação, que está relacionada com o teor de prata nas ligas³. A presença da prata também interfere na cinética da decomposição eutetóide, com um decréscimo na velocidade de nucleação e na energia de ativação, com este último efeito sendo atribuído a uma provável esferoidização das lamelas da fase perlítica.⁴ Neste trabalho, as energias de ativação para nucleação de precipitados ricos em prata e de difusão da prata no cobre, em ligas de Cu-2%Al contendo 2, 4, 6, 8, 10 e 12%Ag, em peso, foram determinadas utilizando-se medidas de variação da microdureza

com a temperatura e o tempo de envelhecimento. Os precipitados ricos em prata foram identificados e caracterizados por microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por dispersão de energias de raios X (EDX).

Material e métodos

As ligas foram preparadas em um forno de indução sob atmosfera de argônio, utilizando-se cadinho de grafite e materiais de partida com pureza igual a 99,9%. A análise química das ligas obtidas forneceu valores bastante próximos das composições nominais. As amostras, na forma de lâminas quadradas com cerca de 10,0 mm de lado e 1,0 mm de espessura, foram recozidas durante 120 horas a 850 °C para homogeneização. Essas amostras recozidas foram então novamente aquecidas a 850 °C durante uma hora e submetidas a têmpera em água gelada, para solubilização da prata. Esta temperatura foi escolhida a partir dos resultados de análise térmica diferencial (ATD) mostrados na [figura 1](#). As amostras foram em seguida submetidas a um tratamento térmico de envelhecimento nas temperaturas de 400, 450, 500, 550, 600 e 650 °C. Essas temperaturas foram selecionadas a partir de ensaios preliminares de variação da microdureza com a temperatura de têmpera, que indicaram um máximo no valor da dureza entre 500 e 550 °C.

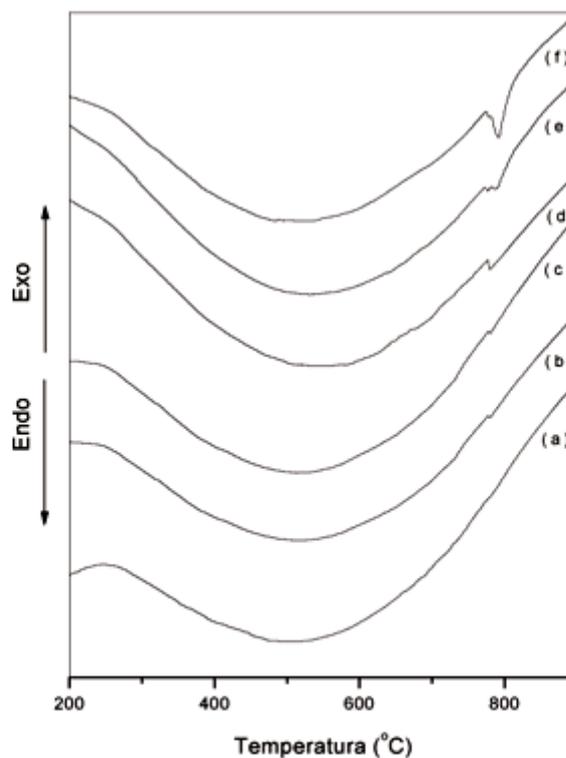


Figura 1. Curvas de análise térmica diferencial obtidas para as ligas estudadas. Razão de aquecimento 20 °C min⁻¹. a) 2%Ag, b) 4%Ag, c) 6%Ag, d) 8%Ag, e) 10%Ag, f) 12%Ag.

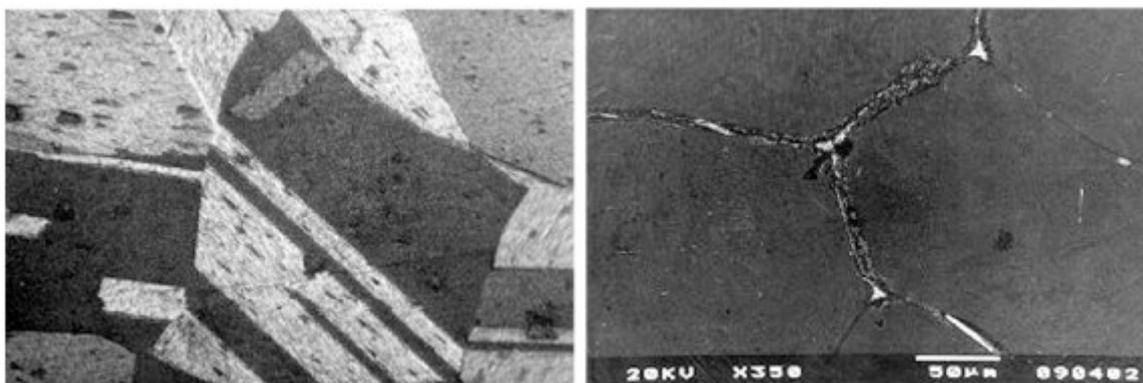
Os dados de ATD foram obtidos em um aparelho SDT 2960. Foi utilizada a razão de aquecimento de 20° C min⁻¹ e atmosfera de ar sintético, com fluxo de 90 ml min⁻¹ e massa de amostra em torno

de 70 mg. As medidas de microdureza foram obtidas utilizando-se um microdurímetro digital Buehler Micromet 2003 e carga de 0,5 kg. Cada valor da dureza foi calculado a partir da média de 10 impressões, com um desvio-padrão em torno de 2%. A análise metalográfica foi feita utilizando-se um microscópio óptico Carl Zeiss Neophot 30 e um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM T330A, com um microanalisador Noran acoplado.

Resultados e discussão

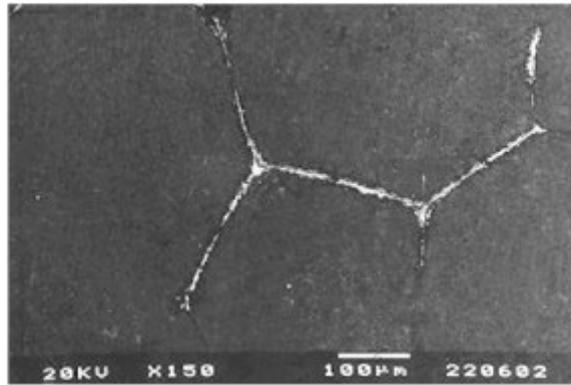
A [figura 1](#) mostra as curvas ATD obtidas para as ligas Cu-2%Al-2%Ag (curva a), Cu-2%Al-4%Ag (curva b), Cu-2%Al-6%Ag (curva c), Cu-2%Al-8%Ag (curva d), Cu-2%Al-10%Ag (curva e) e Cu-2%Al-12%Ag (curva f). Pode-se observar a presença de um pico endotérmico em torno de 800°C, e que fica melhor definido com o aumento da concentração da Ag. Este pico indica que a fase rica em prata se dissolve, total ou parcialmente, nesta temperatura^{1,8}.

A [figura 2](#) mostra as micrografias obtidas para a liga Cu-2%Al-2%Ag ([fig. 2a](#)) e para a liga Cu-2%Al-12%Ag ([figura 2b](#)) ambas submetidas a têmpera a partir de 850 °C, ou seja, na situação correspondente ao máximo de dissolução da prata. Nessas micrografias pode-se observar a estrutura característica da fase a-Cu-Al na [figura 2a](#) e a presença da prata nos contornos dos grãos na [figura 2b](#). Nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizou-se imagem por elétrons retroespalhados (BEI), que fornece contraste dependente do número atômico e da concentração do elemento presente. Dessa forma, a região rica em prata aparece mais clara nessas micrografias. A [figura 2c](#) mostra a micrografia correspondente à liga Cu-2%Al-12%Ag submetida a têmpera a partir de 550 °C e nela pode-se observar uma maior quantidade da fase branca, rica em prata, confirmando assim o aumento da precipitação da prata nas temperaturas próximas ao máximo de dureza observado experimentalmente.



(a)

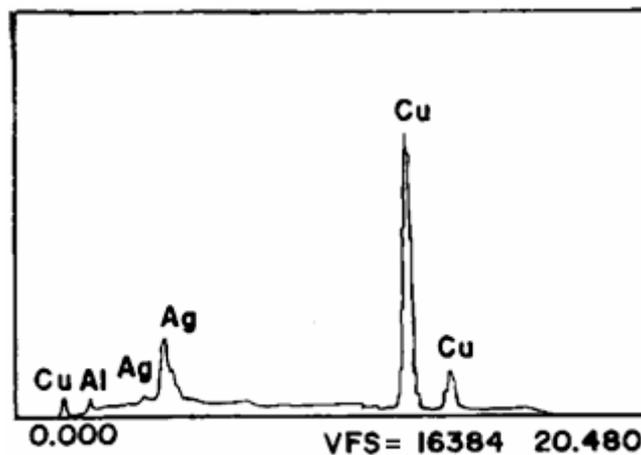
(b)



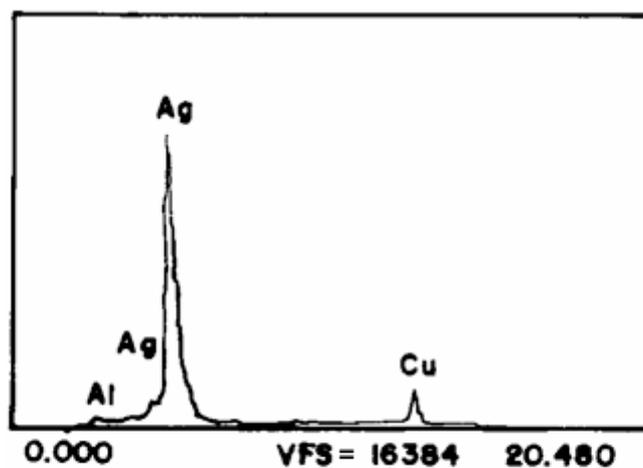
(c)

Figura 2. Micrografias obtidas para amostras submetidas a têmpera: a) liga Cu-2%Al-2%Ag (MO, 350x), têmpera a partir de 850  C; b), c) liga Cu-2%Al-12%Ag (MEV, BEI), respectivamente, submetida a têmpera a partir de 850  C e a uma têmpera subsequente a partir de 550  C.

A [figura 3](#) mostra os espectros de EDX obtidos para a liga Cu-2%Al-12%Ag, submetida a têmpera a partir de 550  C, na região correspondente ao centro do grão da fase a ([figura 3-a](#)) e na região mais clara correspondente aos contornos de grão ([figura 3-b](#)). Esses espectros confirmam a presença de uma fase rica em prata,   qual foi atribuída a varia o na dureza das ligas e que essa fase precipita nos contornos dos grãos da matriz.



(a)



(b)

Figura 3. Espectros de EDX obtidos para a liga Cu-2%Al-12%Ag submetida a têmpera a partir de 550  C: (a) centro do grão, (b) contorno do grão.

Considerando que os máximos de dureza observados experimentalmente entre 500 e 550  C estão associados a um máximo no processo de precipita o da fase rica em prata, foram selecionadas seis temperaturas de envelhecimento em torno desse intervalo, respectivamente 400, 450, 500, 550, 600 e 650  C. Os gráficos de varia o da microdureza das ligas com o tempo de envelhecimento forneceram curvas como as mostradas na [figura 4](#), que correspondem às curvas obtidas na temperatura de envelhecimento de 500  C.

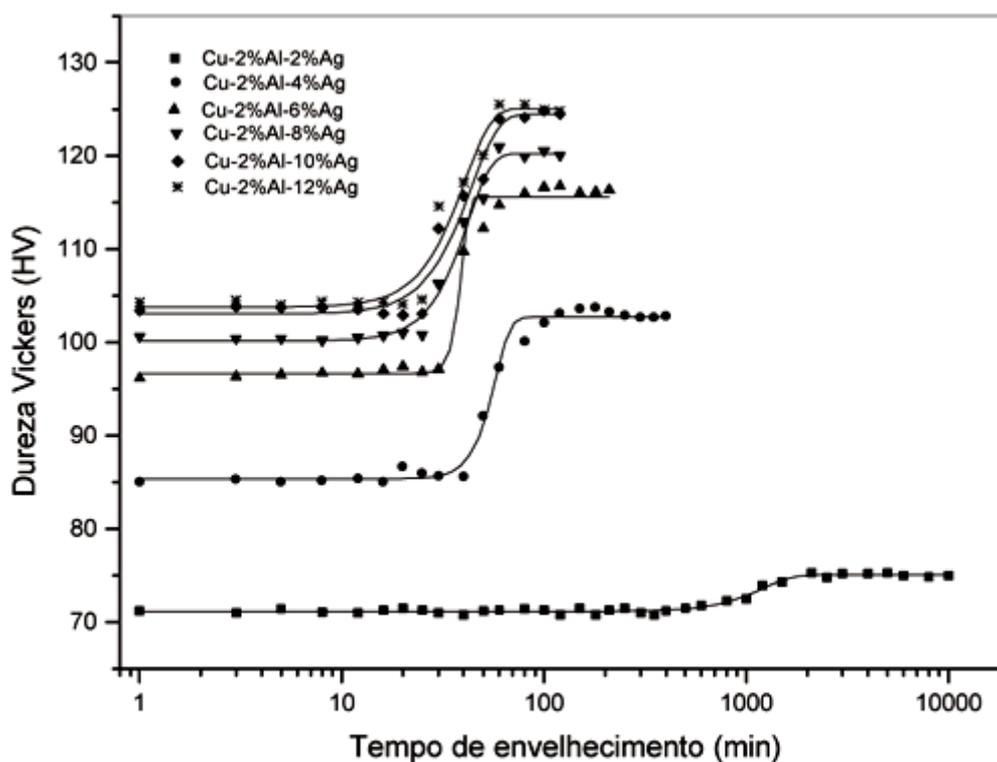


Figura 4. Curvas isotérmicas de varia o da microdureza das ligas com o tempo de envelhecimento, na temperatura de 500  C.

Nas curvas da [figura 4](#) e nas curvas semelhantes obtidas para as outras temperaturas, pode-se observar que o máximo de dureza aumenta com o aumento da concentração de prata e que o aumento na dureza é sempre precedido por um período de incubação, cujo valor depende da temperatura de envelhecimento e do teor de prata na liga. Foi possível observar também, na temperatura de 500 °C e em todas as demais temperaturas de envelhecimento consideradas, que as curvas obtidas para as ligas contendo 10 e 12 %Ag são praticamente coincidentes e que as curvas obtidas para a liga contendo 8 %Ag ficam sempre bastante próximas das curvas das ligas anteriores, indicando um comportamento bastante semelhante para essas três ligas.

O período de incubação observado nas curvas da [figura 4](#) pode ser relacionado com o processo de formação dos núcleos ricos em prata e durante este período a nucleação deve ser o processo dominante. Quando termina o período de incubação o processo dominante deve ser o crescimento dos precipitados ricos em prata, o que é evidenciado pelo aumento na dureza das ligas. Nesta etapa, o crescimento dos núcleos é contínuo e isto corresponde a uma variação aproximadamente linear da dureza com o tempo de envelhecimento, em cada temperatura. Com o aumento do tempo a velocidade de crescimento diminui, devido à interferência mútua de regiões formadas a partir de núcleos distintos⁷ e também devido, provavelmente, a uma difusão mais lenta da prata do interior do grão para o seu contorno. Assim, as variações no período de incubação com a composição podem fornecer informações sobre a velocidade de nucleação e a energia de ativação para a nucleação.

A [figura 5](#) mostra o gráfico de variação do período de incubação com a concentração de prata, para cada temperatura de envelhecimento. Nessa figura pode-se observar que o período de incubação diminui exponencialmente com o teor de prata e também decresce com o aumento da temperatura de envelhecimento.

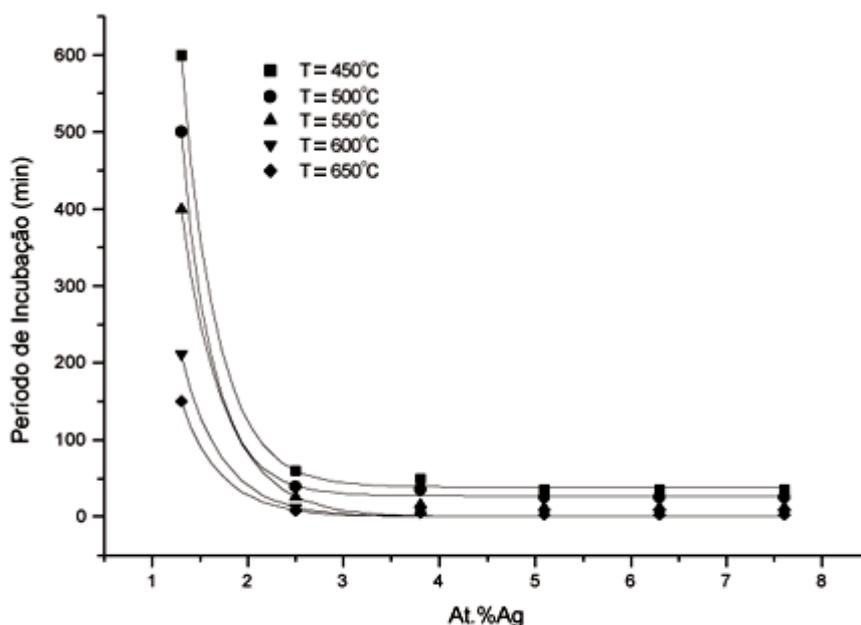


Figura 5. Variação do período de incubação com a concentração de prata, para cada temperatura de envelhecimento.

A [figura 6](#) mostra o gráfico logarítmico da concentração de prata com o período de incubação, obtido a partir da [figura 5](#). Os dados referentes à liga Cu-2%Al-2%Ag não foram considerados porque esta liga apresentou um período de incubação muito longo e uma variação na dureza bastante pequena em comparação com as demais ligas, indicando, como era esperado, que nesta concentração mais baixa de Ag a nucleação de precipitados é bem menor que nas demais ligas. Os gráficos das [figuras 5](#) e [6](#) indicam que o processo envolvido corresponde a uma reação de primeira ordem e o coeficiente angular das retas obtidas deve estar relacionado com a constante de velocidade. Considerando que não foi medida a concentração da fração transformada, mas uma propriedade a ela relacionada, esta constante de velocidade é denominada de k_{ap} .

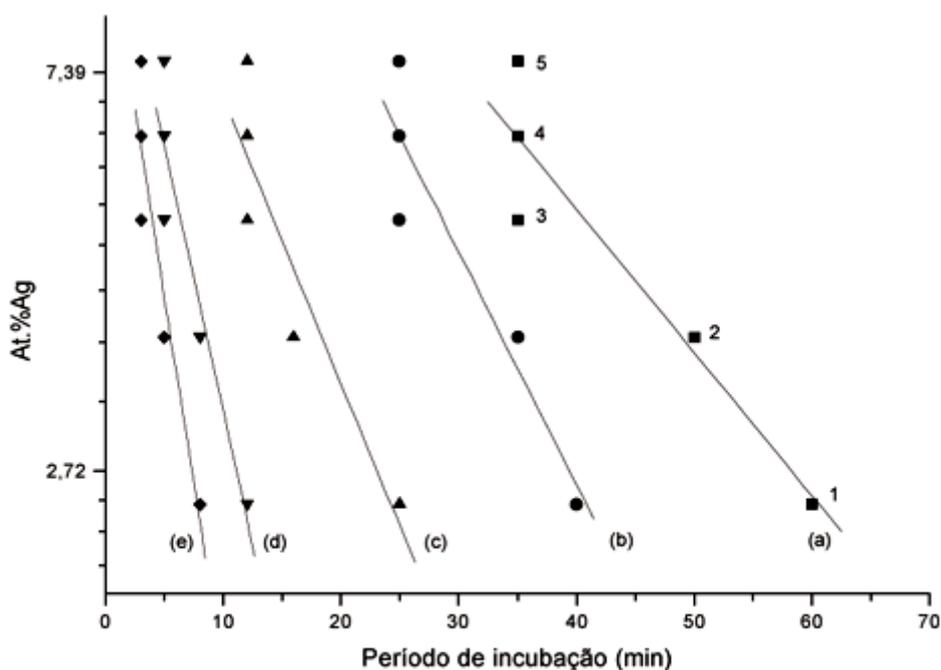


Figura 6. Gráfico logarítmico de variação da concentração de prata com o período de incubação. Concentração de Ag: 1) 4%, 2) 6%, 3) 8%, 4) 10%, 5) 12%. Temperaturas : a) 450 °C, b) 500 °C, c) 550 °C, d) 600 °C, e) 650 °C.

A [figura 7](#) mostra o gráfico de $\ln k_{ap}$ em função do inverso da temperatura absoluta. Esta relação linear permite que se obtenha a energia de ativação para o processo de nucleação, utilizando-se a equação de Arrhenius. O valor obtido a partir do coeficiente angular da reta da [figura 7](#) foi $E = 46$ kJ/mol, bastante próximo dos valores citados na literatura^{2,6}.

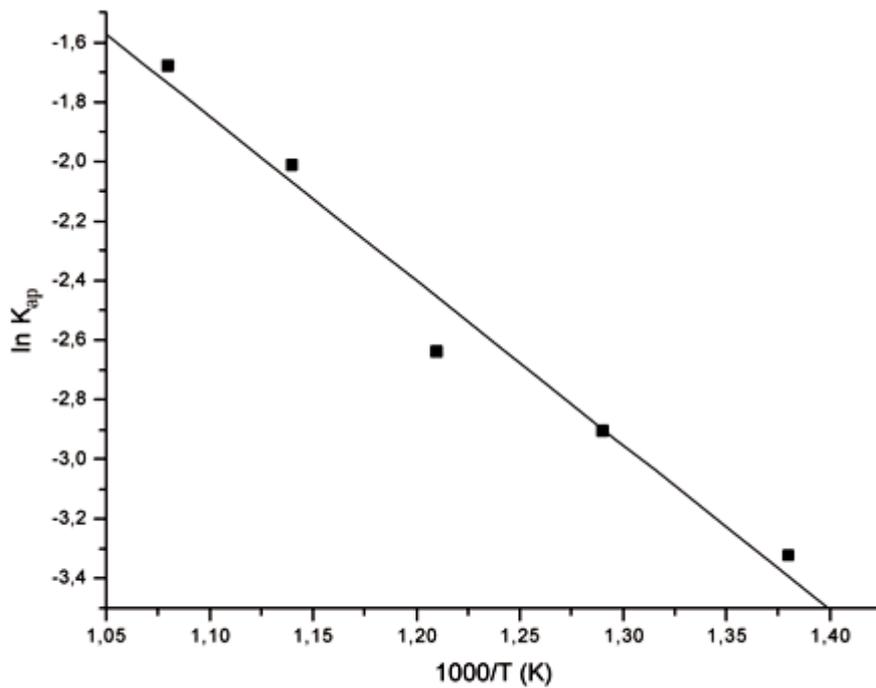


Figura 7. Gráfico de $\ln k_{ap}$ em função de $1/T$.

Nas curvas da [figura 4](#), a região entre o final do período de incubação e o início da estabilização da dureza, ou seja, a região de crescimento da dureza, pode ser considerada como aproximadamente retilínea. A inclinação dessas retas correspondem à razão entre a diferença na dureza e o tempo correspondente, e fornece a taxa de endurecimento em cada temperatura. O gráfico da taxa de endurecimento com o inverso da temperatura absoluta de envelhecimento forneceu retas paralelas, conforme mostrado na [figura 8](#).

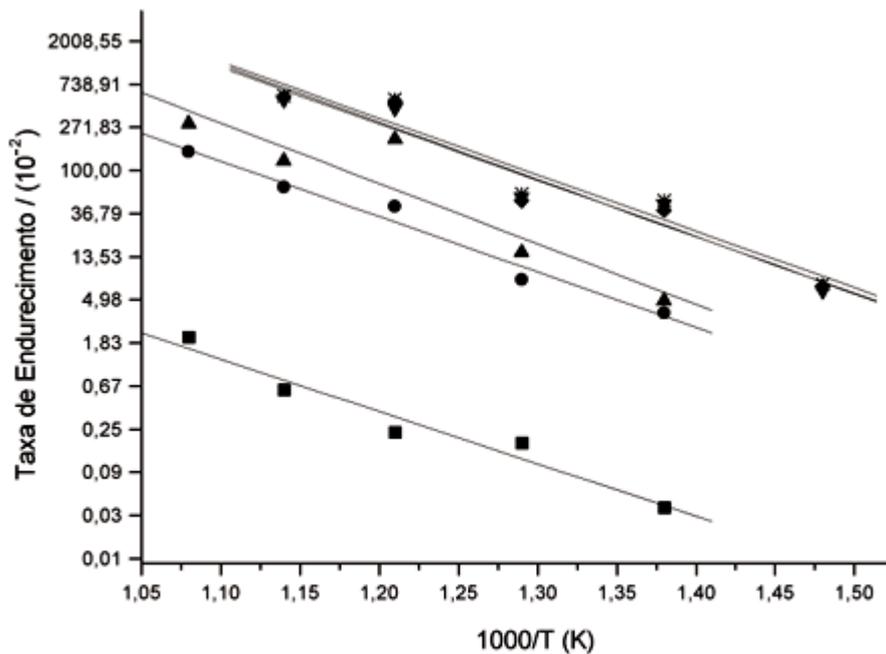


Figura 8. Taxa de endurecimento das ligas em função do inverso da temperatura absoluta de envelhecimento.

Considerando a equação

$$D = A \exp (-Q/RT) \quad (1)$$

o valor da energia de ativação foi calculado a partir do coeficiente angular das retas da [figura 8](#), obtendo-se o valor $Q = 109$ kJ/mol. Este valor é bastante próximo daquele citado na literatura^{2,5} para a energia de ativação difusional no contorno de grão, sugerindo tratar-se da difusão da Ag nos contornos de grão da matriz rica em cobre.

Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que a dureza da liga Cu-2%Al aumenta proporcionalmente ao teor de prata adicionado e que este aumento é bastante pronunciado até 8%Ag. Adições de 10 e 12%Ag produzem uma variação menor, levando à obtenção de curvas de dureza bastante semelhantes. Os valores calculados para a energia de ativação para nucleação da fase rica em prata, e para difusão da prata nos contornos de grão da matriz rica em cobre, ficaram bastante próximos daqueles citados na literatura.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à FAPESP pelos auxílios recebidos.

ADORNO, A. T. et al. Determination of the activation energies for precipitates nucleation and silver diffusion in the Cu-2wt.%Al alloy with silver additions. *Ecl. Quim.* (São Paulo), v.26, p. , 2001.

ABSTRACT: The activation energies for the nucleation of silver-rich precipitates and for the diffusion of silver in copper, in the Cu-2 wt.%Al alloy with additions of 2, 4, 6, 8, 10 and 12 wt. %Ag, were estimated by microhardness changes measurements with the temperature and time. The results indicated that the used method allows to obtain values for the activation energy for nucleation of the silver-rich phase and for the diffusion of silver in copper close to those found in the literature.

KEYWORDS: activation energy; nucleation; diffusion; microhardness; silver additions; copper-based alloys.

Referências bibliográficas

- 1 ADORNO, A. T.; CILENSE, M.; GARLIPP, W. Phase relationships in Copper-Silver-Aluminium ternary system near the Copper-rich corner. *J. Mat. Sci. Lett.*, v. 8, p. 1294-97, 1989. [[Links](#)]
- 2 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.*, v. 268, p. 122-29, 1998.

[[Links](#)]

3 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. 121-32, 1997.

[[Links](#)]

4 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](#)]

5 BERNARDINI, J.; TOKEL, Z. S.; BEKE, D. L. Effect of segregation on the shape of grain boundary diffusion profiles. Experimental study of the Cu-Ag system. *Phil. Mag.*, v. A 73, p. 237, 1996. [[Links](#)]

6 CHOPRA, O. K.; NIESSEN, P. Recrystallization in internally oxidized Cu-Ag-Al alloys. *J. Mat. Sci.*, v. 9, n. 2, p. 279-88, 1974. [[Links](#)]

7 CHRISTIAN, J. W. *The theory of transformations in metals and alloys*. Part 1. 2nd. ed. Oxford: Pergamon Press, 1975. [[Links](#)]

8 GUERREIRO, M. R. Estudo da influência de adições de prata nas características da liga Cu-5%Al. Araraquara, 1997, 123 p. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química, UNESP.

[[Links](#)]

Recebido em 22.2.2001.

Aceito em 30.3.2001.

*Departamento de Físico-Química - Instituto de Química-UNESP - 14800-900 Araraquara-SP

±Bolsista do CNPq-Doutorado