

# EFEITO DO CROMO NO COMPORTAMENTO DAS VACÂNCIAS EM LIGAS DILUÍDAS DE Al-Mg

Carlos Roberto Sobreira BEATRICE\*  
Waldir GARLIPP\*\*  
Mario CILENSE\*  
Antonio Tallarico ADORNO\*

- **RESUMO:** Medidas de resistividade elétrica foram usadas para se verificar a influência da adição de cromo na energia de ligação entre uma vacância e um átomo soluto de magnésio em soluções sólidas diluídas de Al-Mg. Os resultados indicaram que a resistividade, devido às vacâncias, é menor para as ligas com adição de cromo, o que justifica o valor menor obtido para a energia de ligação nas ligas de Al-Mg-Cr.
- **PALAVRAS-CHAVE:** Alumínio-magnésio; ligas diluídas; energia de ligação; resistividade elétrica.

## Introdução

As ligas de Al-Mg oferecem um importante campo de pesquisa nos aspectos de física dos metais e tecnologia para sua aplicação em setores cuja principal importância seja a baixa densidade, ótima trabalhabilidade mecânica, excelentes condições de tratamento térmico na obtenção de resistência mecânica comparáveis aos dos aços de médio carbono e boa resistência à oxidação e à corrosão.

Na pesquisa básica em física dos metais tem-se estudado a importância da adição de determinados elementos, controle do tamanho de grão, tratamentos termomecânico e de envelhecimento, com a finalidade de se entender microestruturalmente a sua influência nas propriedades das ligas.

Neste trabalho, a influência da adição de cromo na energia de ligação entre uma vacância e um átomo soluto de magnésio em soluções sólidas diluídas de Al-Mg foi estudada usando-se medidas de resistividade elétrica com a temperatura de equilíbrio.

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

\*\* Departamento de Materiais - Escola de Engenharia de São Carlos - USP - 13560-250 - São Carlos - SP - Brasil.

Foram investigadas duas ligas de Al-Mg-Cr (0,44% at Cr e 0,81% at Mg - 0,05% at Cr) preparadas pela Alcan Aluminum Company of Canada.

As amostras foram recortadas, laminadas e trefiladas, obtendo-se fios com 0,05 cm de diâmetro e 25,0 cm de comprimento.

Medidas de resistência elétrica foram efetuadas nas temperaturas de equilíbrio utilizando-se o método de quatro pontos de Van der Pauw, aplicando-se ao corpo de prova uma corrente de 0,200 A controlada com uma precisão de  $10^{-9}$  A e medindo-se a diferença de potencial com precisão de  $10^{-7}$  V em um potenciômetro Leeds & Northrup.

### Resultado e discussão

A Figura 1 mostra os valores do logaritmo do quociente da resistividade elétrica pela temperatura em função da temperatura, para o Al puro e para as ligas Al-Mg (Beatrice et al.<sup>3</sup>) e Al-Mg-Cr.

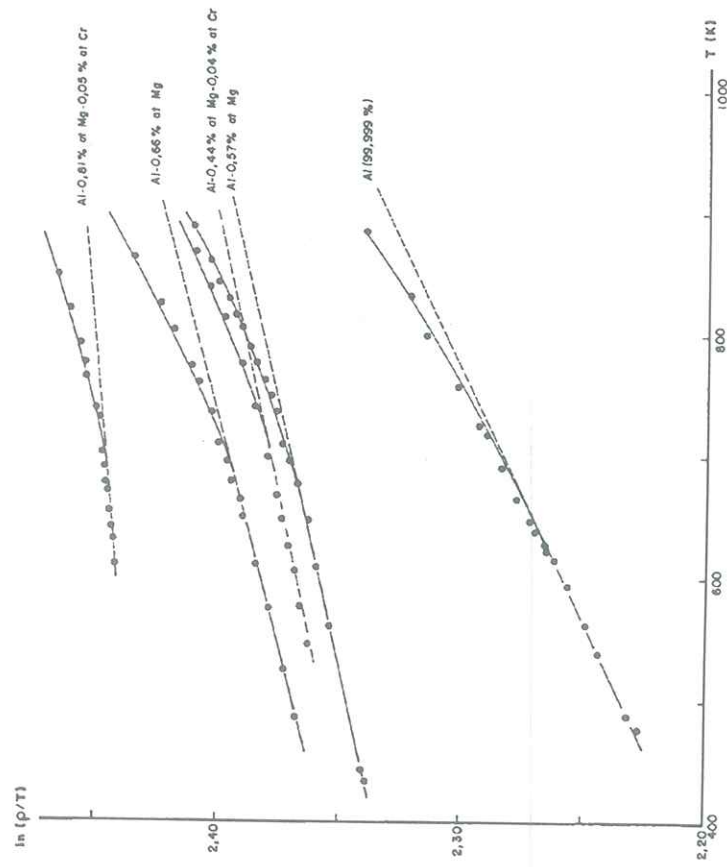


FIGURA 1 -  $\ln(\rho/T)$  em função de T.

De acordo com a regra de Matthiessen,<sup>4</sup> a resistividade, devido às impurezas, é aproximadamente independente da temperatura e não fornece nenhuma contribuição linear à curva  $\ln(\rho/T)$  das amostras impuras a baixas temperaturas. A linearidade geral de todas as curvas obtidas de  $\ln(\rho/T)$  para baixas temperaturas é então uma evidência de que as impurezas pouco contribuem para a resistividade elétrica.

A extrapolação dessa linearidade além da temperatura de 700 K permite que se adote o critério de dedução do valor de  $\rho$  (contribuição para a resistividade devido às vacâncias térmicas) como a diferença entre os valores extraídos da curva experimental ( $\rho$ ) e da reta extrapolada ( $\rho_0$ ), para cada temperatura.

Se a concentração I das impurezas não é muito elevada ( $I < 1\%$  at), as concentrações das vacâncias livres ( $C_v$ ) e das ligadas ( $C_b$ ) a um átomo de impureza são, respectivamente:<sup>1</sup>

$$C_b = 12 I \exp - E_f - B/KT \text{ e } C_v = 1 - 12 I \exp - E_f/KT,$$

onde K é a constante de Boltzmann.

Se  $\rho_v$  e  $\rho_b$  são as contribuições para a resistividade de 1% de vacâncias livres e ligadas, a resistividade extra total devido às vacâncias é:

$$I) = (1 - 12 I) 100 \rho_v \exp (-E_f/KT) + 12 I 100 \rho_b \exp - E_f - B/KT \quad (1),$$

e o gráfico de  $\ln \Delta\rho$  (I) em função de  $1/T$  não será uma linha reta. Entretanto, se I é pequeno, se  $\rho_v$  e  $\rho_b$  são da mesma ordem de grandeza e se B não é tão elevado em relação a  $E_f$ , os valores de  $\Delta\rho$  (I) são representados, dentro dos limites do erro experimental, num intervalo limitado de temperaturas, por uma equação do tipo

$$\Delta\rho \text{ medido (T)} = A(I) \exp - E_f'(I)/kT, \text{ onde}$$

$E_f'(I)$  é a energia de formação "aparente" das vacâncias nas ligas, e não tem significado definitivo como uma energia de ativação. Conhecendo  $E_f$  para o metal puro, conhecendo  $E_f'(I)$ , a energia de ligação entre uma vacância e um átomo de impureza pode ser deduzida. De fato, escrevendo a equação (1) para duas concentrações diferentes,  $I_1$  e  $I_2$ , podemos calcular a razão  $\Delta\rho_2(T) - \Delta\rho_1(T)/\Delta\rho_1(T)$ ,

onde os índices referem-se às concentrações. Rearranjando, obtém-se:

$$\frac{1 - 12 I_1 \Delta\rho_2/\Delta\rho_1 - 1 + 12 (I_2 - I_1)}{I_2 - \frac{\Delta\rho_2}{\Delta\rho_1} I_1} = 12 \frac{\rho_b}{\rho_v} \exp (B/KT) \quad (2)$$

O primeiro membro desta equação pode ser calculado como uma função da temperatura a partir dos valores de  $\Delta\rho(T)$ , como mencionado anteriormente. Uma série de valores calculados deste modo são mostrados na Figura 2 em função da temperatura, para as duas ligas estudadas contendo Cr. O coeficiente angular dessa reta dá a energia de ligação B, entre uma vacância e um átomo soluto de magnésio, como sendo igual a  $(0,18 \pm 0,01)$  e V.

1. ASCOLI, A., BERGAMINI, P., QUEIROLO, G. T. Impurity-vacancy, binding energy obtained from equilibrium. Resistivity of Cu - doped Au. *Scr. Metall.*, v. 6, p. 641-6, 1972.
2. BEATRICE, C. R. S., GARLIPP, W., CILENSE, M. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS, 8, 1988, Campinas. *Anais...* Campinas: UNICAMP, 1988, p. 81-3.
3. BEATRICE, C. R. S. et al. Energia de ativação para a formação de vacâncias por medidas de resistividade elétrica no equilíbrio térmico. *Ecl. Quím.*, v. 14, p. 57-62, 1989.
4. ROSSITER, P. L. The electrical resistivity of metals and alloys. Cambridge University Press, 1987. cap. 1, p. 9.
5. SMITH, W. F., GRANT, N. J. Effects of chromium and copper additions on precipitation in Al-Zn-Mg alloys. *Metall. Trans.*, v. 2, p. 1333-40, 1971.
6. YOSHIDA, H., BABA, Y. The role of zirconium to impure strength and stress corrosion resistance of Al-Zn-Mg and Al-Zn-Mg-Cu alloys. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, v. 23, n. 10, p. 620-30, 1982.

Recebido em 15.7.1993.  
Aceito em 4.11.1994.

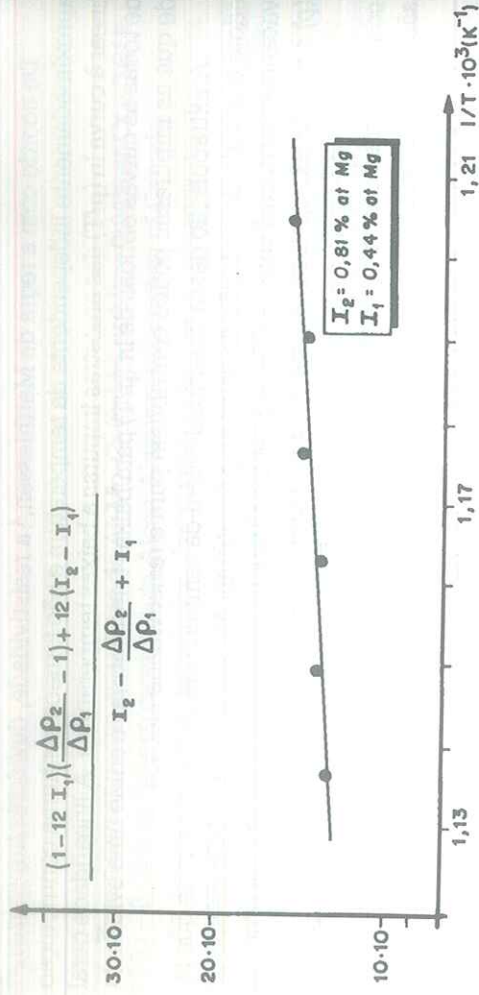


FIGURA 2 - Gráfico do logaritmo do primeiro membro da equação (2) em função de  $1/T$ .

### Conclusão

A análise das curvas de  $\ln(\rho/T)$  em função de  $T$  (Figura 1) mostra que a resistividade, devido às vacâncias ( $\Delta\rho$ ), é menor para as ligas com adição de cromo, quando comparadas com as ligas de Al com aproximadamente a mesma composição de magnésio. Isto confirma o fato de que o cromo participa de precipitados complexos insolúveis, como por exemplo  $(Al_{18}Cr_2Mg)$ , que retém vacâncias.<sup>5,6</sup>

Essa constatação parece justificar o fato de que o valor obtido para a energia de ligação vacância-átomo soluto de magnésio,  $(0,18 \pm 0,01)$ , e  $V$ , nas ligas de Al-Mg, com adição de Cr, seja menor que o valor de  $(0,23 \pm 0,01)$  e  $V$  encontrado para as ligas de Al-Mg (Yoshida & Baba,<sup>6</sup> Beatrice et al.<sup>2</sup>).

BEATRICE, C. R. S. et al. Cr effect on vacancies behavior in dilute Al-Mg alloys. *Ecl. Quím.*, São Paulo, v. 19, p. 9-13, 1994.

■ **ABSTRACT:** The effect of chromium addition in the binding energy of a vacancy and a solute atom of magnesium, in dilute solid solutions of aluminium alloys with compositions of 0,44% at Mg - 0,04% at Cr and 0,81% at Mg - 0,05% at Cr, was studied by thermal equilibrium measurements of the electrical resistivity. The obtained value was  $(0,18 \pm 0,01)$  e V. The results indicated that additions of chromium in dilute solid solutions of Al-Mg alloys seems to induce the formation of trap vacancies complexes, with a decrease in the residual resistivity and in the binding energy.

■ **KEYWORDS:** Aluminium-magnesium; dilute alloys; binding energy; electrical resistivity.