

Reação de precipitação de Ag na liga Cu-8%Al-6%Ag

R.A.G.Silva*, A.G. Magdalena, T. M. Carvalho

Instituto de Química –Unesp, C. Postal 355, 14801-970 Araraquara –SP, Brazil

*ricsilva@iq.unesp.br

Resumo: A reação de precipitação de prata na liga Cu-8%Al-6%Ag foi estudada usando medidas de variação da microdureza com a temperatura e o tempo de envelhecimento, difratometria de raios X (DRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos indicaram que o mecanismo da reação de precipitação da prata é um processo controlado pela difusão da prata e a velocidade desta reação atinge um máximo em torno de 500°C.

Palavras-chave: ligas à base de cobre; adições de Ag; microdureza.

Introdução

As ligas Cu-Al apresentam boas propriedades mecânicas e dependendo da concentração de alumínio uma boa estabilidade química. De acordo com o diagrama de equilíbrio para o sistema Cu-Al [1,2], a solubilidade do Al no cobre é completa até em torno de 8,5% em massa, o que corresponde à região de existência da fase γ . As ligas com composição nesta região são bastante dúcteis e apresentam estrutura semelhante à do cobre puro. Estas ligas não são susceptíveis à modificação em suas propriedades através de tratamentos térmicos. A adição de prata altera o limite de estabilidade de algumas fases presentes nas ligas do sistema Cu-Al [2-4], a dureza das ligas [5], sua resistividade elétrica [6] e a cinética de precipitação [7]. Neste trabalho a reação de precipitação de Ag na liga Cu-8%Al foi estudada usando medidas de variação da microdureza com a temperatura e o tempo, difratometria de raios X (XRD), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) para discutir o mecanismo de formação dos precipitados de Ag na liga Cu-8%Al-6%Ag.

Material e métodos

A liga Cu-8%Al-6%Ag foi preparada em um forno de indução INDUCTOTHERM sob atmosfera de argônio, usando material de partida com pureza em torno de 99,95% e cadinho de grafite. A análise química de amostras da liga indicou uma concentração resultante bastante próxima da nominal. A partir do tarugo obtido foram cortados discos com cerca de 2,0 mm de espessura, que foram laminados até a deformação de 50%, para se obter pequenas placas quadradas, com cerca de 20 mm de lado e 1,0 mm de espessura. Essas amostras foram inicialmente submetidas a um recozimento prolongado durante 120 horas a 850 °C, para homogeneização. Em seguida foram feitos tratamentos térmicos nas amostras recozidas e submetidas a têmpera em água gelada a partir de 850°C. Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno EDG 3P com controlador de temperatura. As medidas de variação da microdureza com a temperatura e o tempo foram efetuadas utilizando-se um microdurímetro digital BURHLER MICROMET 2003. As curvas de DSC foram obtidas em um aparelho DSC 2910 da TA Instruments com razão de aqueci-

mento igual a $20,0\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. Após o tratamento térmico as amostras foram polidas, atacadas e examinadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM T330A e os precipitados de Ag identificados a partir de difratogramas de raios X obtidos usando um difratômetro Siemens D5000 4B, com radiação (Cu- $k\alpha$). As amostras utilizadas durante os ensaios de difratometria de raios X não estavam pulverizadas.

Resultados e discussão

A figura 1 mostra os gráficos obtidos para a liga Cu-8%Al-6%Ag inicialmente submetida a recozimento prolongado a partir de 850°C e resfriada lentamente a um razão em torno de $1,0\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. A figura 1-a mostra a curva de DSC obtida com

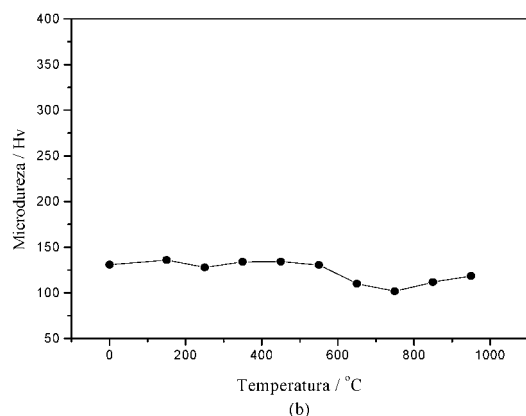
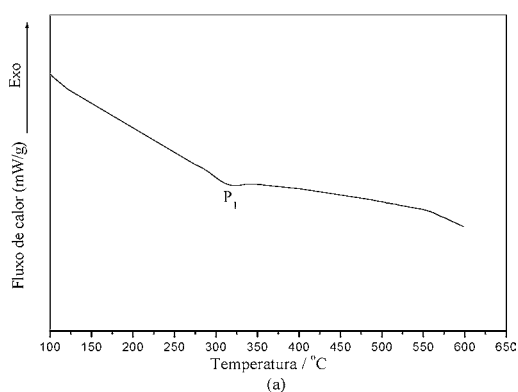


Figura 1. (a) Curva DSC e (b) gráfico de variação da microdureza em função da temperatura de têmpera ambos obtidos para a amostra Cu-8%Al-6%Ag inicialmente submetida a recozimento prolongado.

uma razão de aquecimento igual a $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. Nesta curva pode-se observar um pico endotérmico (P_1) em torno de 315°C , que deve estar associado com o desordenamento da fase α_2 [7]. A figura 1-b mostra o gráfico da variação da microdureza em função da temperatura de têmpera. Neste gráfico observa-se que o valor da microdureza mantém-se constante no intervalo entre a temperatura ambiente e 550°C , o que deve estar associado à presença de precipitados ricos em prata formados durante o resfriamento lento da amostra. A partir de 550°C há um decréscimo no valor da microdureza da liga, devido à dissolução da prata na matriz Cu-Al, conforme mostram os difratogramas de raios X da figura 2.

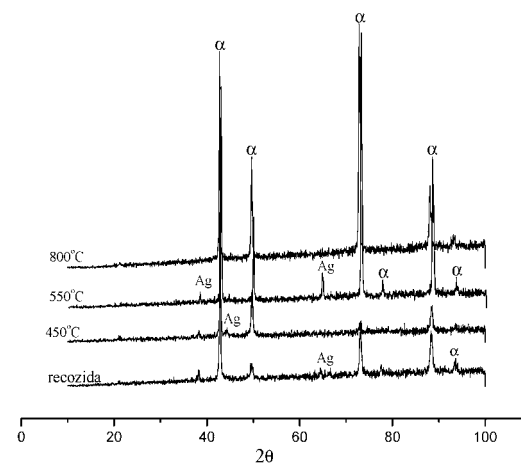


Figura 2. Difratogramas de raios X obtidos a partir da liga Cu-8%Al-6%Ag inicialmente submetida a recozimento prolongado.

A figura 3 mostra os gráficos obtidos para a liga Cu-8%Al-6%Ag inicialmente submetida a têmpera a partir de 850°C , para dissolver a Ag formada durante o resfriamento lento na matriz Cu-Al. A figura 3-a mostra a curva de DSC obtida com razão de aquecimento igual a $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. Nesta curva pode-se observar um pico exotérmico (P_2) em torno de 500°C , que deve estar associado com a reação de precipitação da prata [8]. A figura 3-b mostra o gráfico da variação da microdureza da liga em função da temperatura de têmpera. Neste gráfico observa-se que o valor da microdureza mantém-se constante no início da curva até 300°C , aumenta até o intervalo de

temperaturas de 400 a 500 °C, e então, diminui até valores de microdureza próximos aqueles iniciais. O pico exotérmico observado na figura 3-a e o aumento na microdureza observado em 3-b estão relacionados à reação de precipitação de Ag [8].

Nas micrografias da figura 4 é possível observar precipitados nos contornos de grão antes do pico verificado na figura 3 (figura 4-a), precipitados ricos em prata nos contornos de grão da fase/ são observados na micrografia obtida a 400 °C (figura 4-b) e para temperaturas elevadas nenhum precipitado é observado nos contornos de grão da matriz Cu-Al (figura 4-c). Os difratogramas de raios X da figura 5 confirmam a discussão proposta acima.

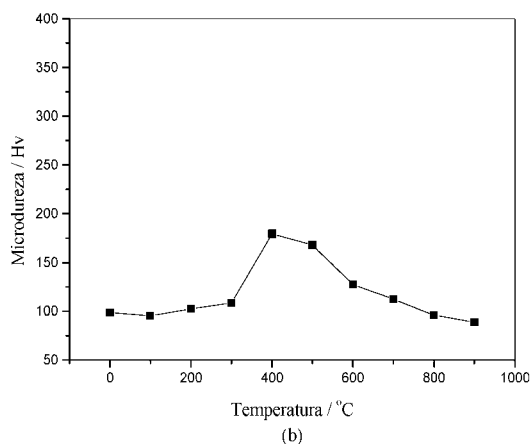
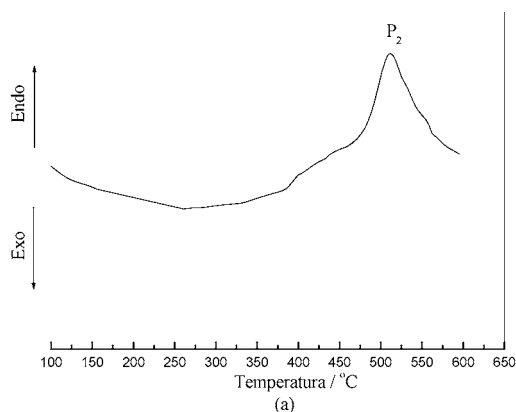
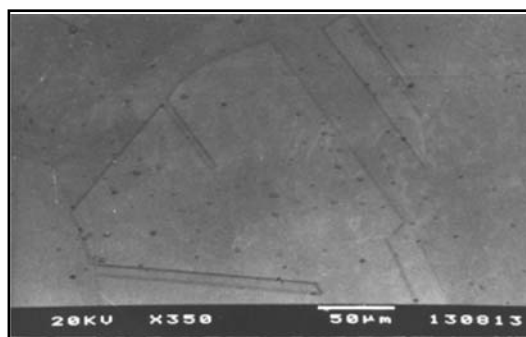
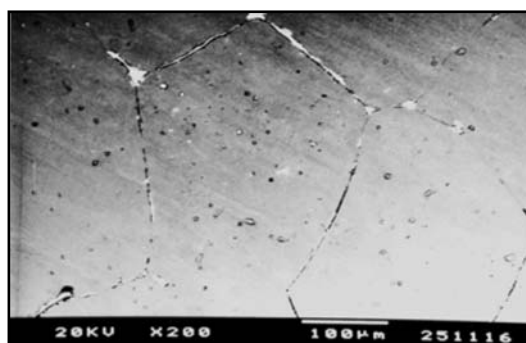


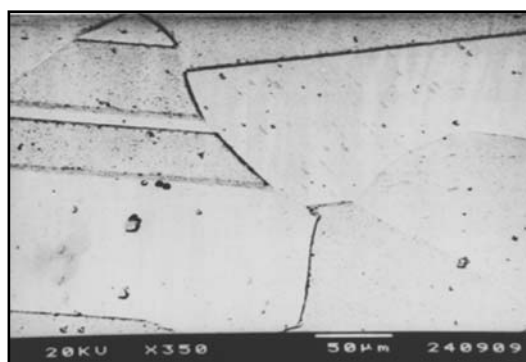
Figura 3. (a) Curva DSC obtida para a liga Cu-8%Al-6%Ag e (b) Gráfico de variação da microdureza em função da temperatura de têmpera.



(a)



(b)



(c)

Figura 4. Micrografias eletrônicas de varredura obtidas a partir de amostras da liga Cu-8%Al-6%Ag inicialmente submetidas a têmpera a partir de 850°C (a) e posteriormente submetidas a têmperas sucessivas a partir de (b) 400°C e (c) 900°C.

Os resultados apresentados indicam que as medidas de variação de microdureza são sensíveis à reação de precipitação de prata e que esta reação é o único processo detectado pelos métodos utilizados no intervalo de temperaturas de 300 a 500 °C.

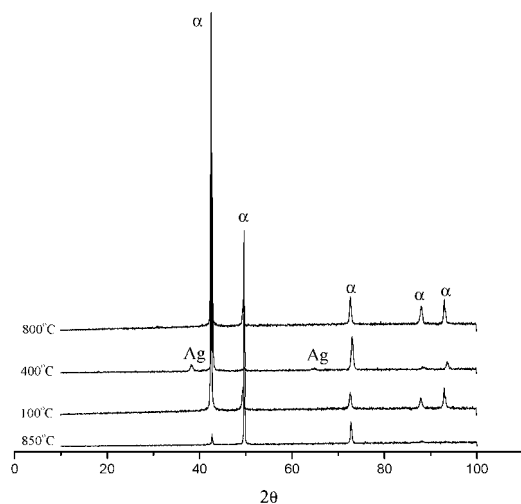


Figura 5. Difratogramas de raios X obtidos a partir da liga Cu-8%Al-6%Ag inicialmente submetidas a têmperas a partir de 850 C.

Sabe-se que está associado com a velocidade ou número de partículas com energia térmica suficiente para sobrepor a barreira de ativa o [9]. Portanto, pode-se considerar que a maior fra o possível de átomos de prata solubilizados na matriz Cu-Al está em torno de 850  C. Com o aumento da temperatura de têmpera, a fra o de prata que precipita também aumenta proporcionalmente a temperatura até atingir um máximo, que corresponde ao maior valor da microdureza observado na figura 3-b. Então, o máximo na figura 3-b está associado a maior fra o de precipitados formados com o tempo constante, indicando que a velocidade máxima da rea o de precipita o de prata na liga Cu-8%Al-6%Ag deve estar em torno de 400  C. Dessa forma, foram escolhidas cinco temperaturas em torno do valor máximo da microdureza no gráfico da figura 3-b, entre 300 e 500  C, para a análise isotérmica da rea o de precipita o de Ag na liga Cu-8%Al-6%Ag.

Para a análise da cinética isotérmica da rea o precipita o de Ag na liga Cu-8%Al-6%Ag as amostras foram inicialmente submetidas a um tratamento térmico para a solubiliza o da prata, e então foram feitas medidas de varia o da microdureza com o tempo envelhecimento no intervalo de temperaturas considerado.

A figura 6 mostra a varia o da microdureza em fun o do tempo de envelhecimento, obtida para a liga envelhecida a 300, 350, 400, 450 e 500 C. Nesta figura   possível observar que os valores iniciais e finais das curvas são praticamente constantes em todo o intervalo de temperaturas e que o aumento da microdureza foi sempre precedido de um período de incuba o que diminui com o aumento da temperatura [8]. Os difratogramas de raios X da figura 7 indicam que o aumento da microdureza, como já era esperado, está associado com a forma o dos precipitados ricos em prata, confirmando que o processo associado com a varia o da microdureza na liga Cu-8%Al-6%Ag   a rea o de precipita o de Ag.

As curvas de varia o da microdureza em fun o do tempo de envelhecimento na figura 6,

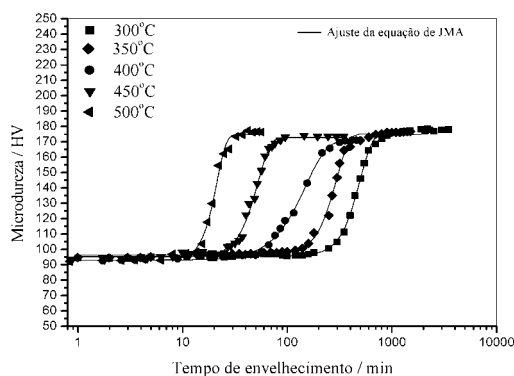


Figura 6. Gráfico de varia o da microdureza em fun o do tempo de envelhecimento.

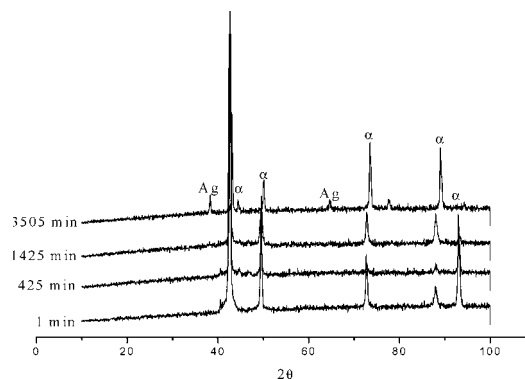


Figura 7. Difratogramas de raios X obtidos para a amostra envelhecida a 300 C.

mostram um período de incubação que pode ser relacionado com o processo de nucleação, que neste caso, corresponde à formação dos núcleos ricos em prata. Durante este período, a nucleação é o processo dominante e o crescimento dos precipitados ricos em prata começa a dominar no final do período de incubação. Isto é evidenciado pelo aumento da microdureza, e também indica que, nestes casos, os processos de nucleação e crescimento podem ser interpretados como consecutivos. Então, pode-se considerar que, depois do final do período de incubação, os núcleos crescem continuamente, e em qualquer dimensão da região transformada é uma função linear do tempo. Isto corresponde a uma variação linear da microdureza com o tempo a temperatura constante.

Considerando que a fração transformada é definida pela relação

$$y = \frac{Hv(t) - Hv_o}{Hv_\infty - Hv_o} \quad (1)$$

onde y é a fração transformada em uma dada temperatura, Hv_∞ é o valor da microdureza quando a reação considerada é completada, Hv_o é a microdureza inicial e $Hv(t)$ o valor da microdureza em um dado tempo t , a equação de Jonhson-Mehl-Avrami

$$y = 1 - e^{-(kt)^n} \quad (2)$$

pode ser escrita como

$$Hv(t) = Hv_\infty - (Hv_\infty - Hv_o)e^{-(kt)^n} \quad (3)$$

onde n e k são parâmetros cinéticos. Ajustando a eq. (3) aos pontos experimentais na figura 6, usando um método de regressão não-linear [10], é possível estimar os valores dos parâmetros

cinéticos n e k . Estes valores, embora aproximados, podem fornecer informações sobre o processo cinético estabelecido durante a formação dos precipitados ricos em prata no intervalo de temperaturas considerado.

Os valores dos parâmetros cinéticos n e k obtidos a partir do ajuste da equação de Jonhson-Mehl-Avrami aos dados experimentais são mostrados na tabela 1. Para a liga Cu-8%Al-6%Ag os valores não-inteiros de n indicaram um crescimento de precipitados controlados por difusão e taxa de nucleação crescente em todo o intervalo de temperatura [11].

Como já observado, os pontos experimentais obtidos a partir das medidas de microdureza com o tempo de envelhecimento forneceram curvas sigmoidais. Devido à forma sigmoidal das curvas obtidas, pode-se sugerir que a derivada primeira, dHv/dt , dos ajustes obtidos a partir destas curvas é crescente até o ponto de inflexão e depois decresce aproximando assintoticamente de zero. Portanto, a derivada primeira do ajuste da equação JMA, obtida para as curvas sigmoidais, deve fornecer informações sobre a variação da velocidade da reação de precipitação de Ag com o tempo de envelhecimento.

O gráfico da figura 9 mostra a variação da derivada primeira dos ajustes obtidos a partir das curvas mostradas na figura 6. Como já mencionado, é possível observar que estas curvas atingem um máximo que aumenta e é deslocado para tempos menores com o aumento da temperatura de envelhecimento. O aumento da velocidade da reação, na etapa inicial, é atribuído à formação dos precipitados ricos em prata que, devido à interferência mútua e a competição por átomos do soluto, diminui a partir do ponto mais elevado da curva. É interessante notar que a velocidade de reação aumenta com o aumento da temperatura de envelhecimento durante todo o intervalo considerado e atinge um máximo em torno de 500 °C, indicando a existência de um

Tabela 1. Valores dos parâmetros cinéticos n e k obtidos a partir da equação 3.

Parâmetros\T	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
n	3,9	3,8	2,9	3,9	5,1
k	0,00201	0,00334	0,00638	0,01784	0,04292

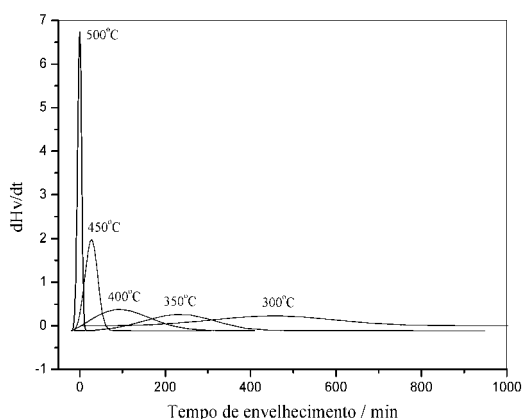


Figura 8. Gráfico da variação de dHV/dt em função do tempo de envelhecimento.

processo termicamente ativo. Isto sugere que a equação de Arrhenius pode ser usada para descrever o processo de formação dos precipitados ricos em prata.

Dessa forma, a constante k , obtida a partir da equação 3, pode ser descrita pela equação de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{\frac{-E}{RT}} \quad (4)$$

onde k_0 é um fator pré-exponencial, E é a energia de ativação para o processo e R é a constante dos gases. A figura 9 mostra o gráfico de $\ln k$ em função do inverso da temperatura absoluta, para os valores de k apresentados na tabela 1. Neste gráfico é possível verificar a existência de um processo cinético, que deve estar associado com a precipitação da prata. O valor da energia de ativação obtido a partir da inclinação desta reta foi $E = 56,5 \text{ kJmol}^{-1}$. Este valor está bastante próximo daquele encontrado na literatura para uma liga Cu-8%Al-2%Ag, confirmando que o valor obtido está associado com precipitação da prata [8].

Os resultados apresentados mostraram que a solubilização completa da prata na liga Cu-8%Al-6%Ag ocorre em torno de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (figs. 1 e 2) e o máximo da velocidade da reação de precipitação de Ag está em torno de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (fig. 8). Dessa forma, o intervalo de temperatura escolhido para o estudo isotérmico ficou estabelecido

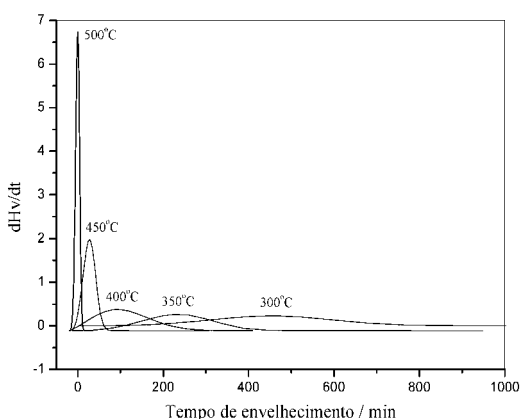


Figura 9. Gráfico de $\ln k$ em função do inverso da temperatura absoluta.

entre o início e o máximo da velocidade da reação de precipitação de Ag (300 a $500 \text{ }^\circ\text{C}$). Segundo os dados obtidos a partir das figs. 6 e 8 e a tabela 1, o processo de formação dos precipitados ricos em prata é termicamente ativado e controlado pela difusão de Ag. Starink [12] comparou a capacidade da equação de JMA para ajustar dados de reações de precipitação controladas por difusão com a equação de Austin-Rickett (AR) e verificou que em muitos casos a equação AR fornece um melhor ajuste e, portanto os valores de n obtidos a partir da equação de JMA não devem estar relacionados a um processo físico definido. Dessa forma, foi sugerido que a equação de AR seria a mais adequada para ajustar dados de reações de precipitação controladas por difusão em ligas à base de Al. Neste trabalho os valores de n , embora com estas restrições, estão consistentemente conectados ao processo físico envolvido com a reação e de acordo com o que foi observado nas figs. 3 e 8. Estas figuras mostram um aumento da velocidade de reação com o aumento da temperatura, enquanto os valores de n indicaram uma taxa de nucleação crescente em todo o intervalo selecionando, mostrando que os valores de n obtidos pela equação de JMA para a liga Cu-8%Al-6%Ag estão de acordo com o que foi observado experimentalmente.

A formação dos precipitados ricos em prata é um processo de nucleação e crescimento que está intimamente relacionado à difusão de

Ag, como discutido acima. Conseqüentemente, a interação dos pares atômicos envolvidos no processo torna-se importante para o entendimento das mudanças nos parâmetros associados com a formação da fase rica em prata. Na liga Cu-8%Al-6%Ag existe uma pequena diferença no tamanho atômico dos solutos (Ag e Al). Já a diferença de eletronegatividade do par Al-Ag é da mesma ordem de grandeza daquela experimentada pelo par Al-Cu, enquanto o par Cu-Ag apresenta uma pequena diferença de eletronegatividade, quando comparado aos demais pares. Isto fornece características interessantes ao sistema, as quais dependem da concentração de Al e Ag e sua interação na liga.

Durante o crescimento dos precipitados ricos em prata dois processos são possíveis. Primeiro, a difusão de longo-alcance por distâncias de muitos espaçamentos atômicos e depois o “salto” do átomo de Ag para a interface do precipitado. A formação destes precipitados produz um decréscimo na concentração de prata solubilizada, causando um aumento no potencial químico da prata dissolvida. Com isso, a probabilidade de encontrar átomos de Ag em torno de um átomo de Al é diminuída. Este efeito contribui para o decréscimo da interação Ag-Al aumentando a velocidade de difusão da Ag e conseqüentemente

tornando o estágio de crescimento dos precipitados mais rápido. Isto indica que a etapa de difusão de longo alcance de Ag é a determinante da velocidade, enquanto os “saltos” dos átomos de Ag para interface do precipitado são favorecidos. Isso é evidenciado pelo aumento abrupto dos valores da microdureza no final do período de incubação das curvas da fig. 6.

Conclusões

Os resultados obtidos indicaram que é possível determinar adequadamente a reação de precipitação de Ag por medidas de variação de microdureza e que a derivada primeira dos ajustes da eq. de JMA aos pontos experimentais fornece a temperatura na qual a velocidade da reação de precipitação de Ag atinge o maior valor possível neste intervalo de temperatura. Os resultados também indicaram que o mecanismo da reação é controlado pela difusão da prata e a etapa determinante da velocidade da reação é a difusão de longo alcance dos átomos de Ag do interior da liga para os contornos de grão.

Recebido em 29 de fevereiro de 2008

Aceito em 28 de março de 2008

R. A. G. Silva, A.G. Magdalena, T. M. Carvalho. Ag precipitation reaction in the Cu-8wt.%Al-6wt.%Ag alloy.

Abstract: Ag precipitation reaction in the Cu-8wt.%Al-6wt.%Ag alloys was studied using microhardness measurements with temperature and ageing time, X-ray diffraction patterns (DRX), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). The results obtained showed that the mechanism of Ag precipitation reaction is an Ag diffusion controlled process and reaction rate reaches a maximum at about 500°C.

Keywords: Cu based alloys; Ag additions; microhardness.

Referências

- [1] T. B. Massalski, ed. "Binary Alloy phase Diagrams". 2nd., vol., p 141-243. American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1992.
- [2] A. T. Adorno, M. Cilense, W. Gárlip, J. Mat Sci. Lett. 8 (1989) 1294-1297.
- [3] C. Panseri, M. Leoni, Alluminio 30 (1961) 289-298.
- [4] T. B. Massalki, J. H. Z. Perepezko, Metalkde 64 (1973) 1776-181.
- [5] A. T. Adorno, M. Cilense, W. Gárlip, J. Mat Sci. Lett. 6 (1987) 163-164.
- [6] A. T. Adorno, C. R. S. Beatrice, A. V. Benedetti, P. L. Cabot, J. Mat. Sci. 28 (1993) 411-414.
- [7] J. Kwarciak, J. Thermal Anal, 31 (1986) 488.
- [8] A. T. Adorno, M. R. Guerreiro, R. A. G. Silva, J. Alloys comp. 354 (2003) 165-170.
- [9] J. Burke, The kinetics of phase Transformation in Metals, 1st edition, Pergamon Press ltd., 1965, p. 33.
- [10] N. R. Draper, H. Smith, Applied Regression Analysis, 2nd edition, Wiley, New York, 1981.
- [11] J. W. Cristian, The theory of transformations in metals and alloys. 2nd edition, Oxford: Pergamon Press, 1975. Part 1, p.586.
- [12] M. J. Starink, Thermoch. Acta 404 (2003) 163.