



A CINÉTICA DE CRESCIMENTO DE GRÃOS DA LIGA Cu-24,5Sn-0,01B.

Adérito Aquino Filho

Yogendra Prasad Yadava

Ney Freitas de Quadros

Ricardo Artur Sanguinetti Ferreira

DEMEC-Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco-UFPE

Av. Acadêmico Hélio Ramos S/N Cidade Universitária, Recife-PE, e-mail ras@npd.ufpe.br

Resumo. A cinética de crescimento de grãos foi estudada numa liga com memória de forma de composição nominal Cu-24,5Sn-0,01B (% em peso). Esta liga foi elaborada em forno de indução de 24 kVA, sem atmosfera de proteção. O material bruto foi homogeneizado à temperatura de 973 K, durante 48 horas, depois deformados 5%, a frio, a uma taxa de deformação de $1,6 \text{ s}^{-1}$. Em seguida, os corpos de prova, retirados do material homogeneizado, foram solubilizados à temperatura de 1023 K por 30 minutos, resfriados em salmoura e, novamente, deformados 5% a frio. Finalmente, os corpos de prova, foram submetidos a tratamentos de envelhecimento nas temperaturas de 883, 913, 943 e 973 K por duas horas, para determinação da cinética empírica de crescimento de grãos. Os tamanhos de grãos foram determinados por contagem individual, medindo-se os diâmetros das diagonais (intercepto) conforme a norma ASTM E -112. Para descrever a cinética de crescimento de grãos foi admitida a lei empírica do tipo $D=D_0 + Kt^n$. A energia de ativação do processo foi determinada para os dois estágios e nos permitiu concluir que o boro não foi eficaz como refinador no sistema CuSn, ao contrário do que ocorre em outras ligas à base de cobre.

Palavras-chave: Crescimento de grãos, Cinética de crescimento, Energia de ativação.

1. INTRODUÇÃO

A cinética de crescimento de grãos tem sido estudada em diversos sistemas de ligas ao longo das três últimas décadas. Mais recentemente, os estudos têm-se voltado para as ligas com memória de forma, pelo crescimento peculiar que estes sistemas apresentam durante processamento. A conformação a quente, utilizada para a fabricação de um produto tecnológico, apresenta dois inconvenientes neste sistema de ligas. Em altas temperaturas (domínio beta), durante tratamento de solubilização, seguido da deformação, é observado o crescimento anormal; conforme já mostrado em trabalhos anteriores por Sanguinetti *et al.* (1998, 2000). Em baixas temperaturas (domínio alfa + beta), durante tratamento de envelhecimento, além de crescimento do grão, pode ocorrer a precipitação de fases fragilizantes tanto no interior quanto nos contornos de grãos, conforme será visto ao longo deste trabalho.

Para as ligas do sistema Cu-Sn com memória de forma, o crescimento de grãos torna-se descontrolado, comprometendo as propriedades mecânicas e degradando o efeito memória, devido ao deslocamento das temperaturas das transformações termoelásticas. O presente trabalho tem por objetivo estudar a cinética de crescimento de uma liga Cu-Sn elaborada com adição de boro e, baseado na energia de ativação do processo de crescimento, avaliar o efeito refinador deste microconstituente.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Uma liga de composição nominal Cu-24,67Sn (% em peso) foi elaborada com adição de 0,012% de boro para se avaliar a eficácia deste elemento constituinte como refinador de grão. A fusão da liga foi realizada em forno de indução de 24 kVA (20 kW), com temperatura aproximada de 1.373 K, sem atmosfera de proteção. Para a fusão foi utilizado um cadinho de carbetto de silício revestido com tinta à base de zirconita. Depois de fundida completamente e homogeneizada por agitação mecânica, a liga foi vazada em lingoteiras metálicas com o mesmo revestimento (desmoldante) utilizado para o cadinho.

Os tratamentos termomecânicos realizados estão representados esquematicamente abaixo (Figura 1). Inicialmente, foi feito um tratamento de homogeneização (973 K- 48 h) , seguido de solubilização (1023 –30 min) e finalmente tratamento para crescimento de grãos em temperaturas de 883, 913, 943 e 973 K durante duas horas. Entre os ciclos foram feitas deformações de 5% à frio, conforme está mostrado na Figura 1.

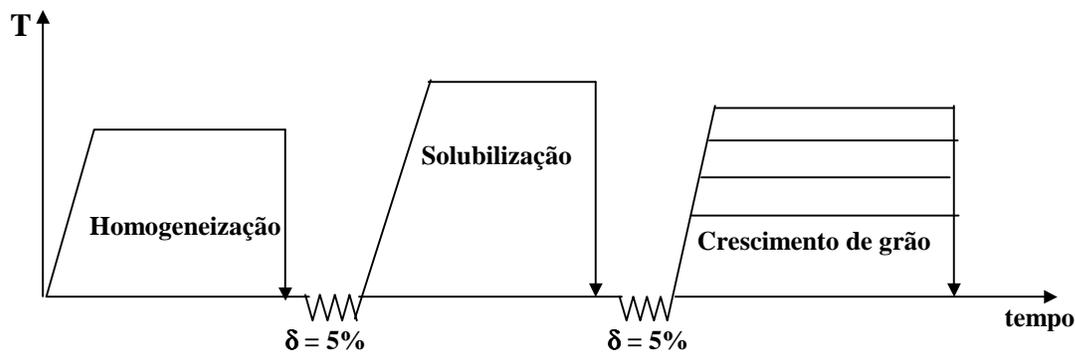


Figura 1. Ciclo termomecânico realizado durante estudo.

Para os tratamentos térmicos foi utilizado um forno tipo mufla, monitorado por termopares do tipo cromo-alumel e com resolução de $\pm 3^\circ$ C. Após os tratamentos térmicos, os materiais foram resfriados em salmoura com temperatura de aproximadamente -20° C para evitar a precipitação de segundas fases. A deformação, de aproximadamente 5%, foi feita num laminador de rolos planos, do tipo ourives, com taxa de deformação de $1,6 \text{ s}^{-1}$. Após os tratamentos térmicos, os corpos de prova foram submetidos à metalografia tradicional e, para revelar os contornos de grão, o material foi atacado como uma solução à base de percloroeto férrico (75%) e ácido clorídrico (25%).

Os tamanhos de grãos foram determinados por contagem individual num microscópio ótico de reflexão. Este Microscópio era equipado com uma mesa de coordenadas XY, com resolução de $10 \mu\text{m}$. Para as medições dos tamanhos, foi utilizado o método de intersecção linear (ASTM E -112) com medidas discretizadas, obtidas pelas médias de duas linhas retas cruzadas diagonalmente em cada grão, conforme a Equação 1.

$$D_m = \frac{L_x + L_y}{2} \quad (1)$$

Na equação acima, D_m é o diâmetro médio do grão e L_x e L_y são os comprimentos das duas diagonais.

Para o estudo da cinética de crescimento de grãos foi utilizado o modelo proposto por Burke e Turnbull (1952), cuja equação (2) na sua forma genérica é dada por:

$$D = D_0 + K t^n \quad (2)$$

Na equação (2), D é o diâmetro do grão num instante qualquer, D_0 é o diâmetro inicial, t é o tempo, K é uma constante de tempo e n é o expoente de crescimento. Admitindo-se que o processo de crescimento é termicamente ativado, o valor de K é dado pela expressão:

$$K = K_0 \exp(-Q/RT) \quad (3)$$

Na equação 3, K_0 é o fator de frequência, Q é a energia de ativação, R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta. A partir da relação logarítmica das equações acima, foi traçado o diagrama $\ln [D-D_0]$ versus $1/T$ para determinação dos parâmetros relativos à cinética de crescimento de grãos.

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A adição de boro ao sistema CuSn não produziu o refino de grãos esperado, como em outras ligas de cobre (Sanguinetti et al. 1998 e 2000). Após o tratamento de solubilização a 1023 K, os grãos já apresentavam um tamanho médio próximo de 0,82 mm. Devido ao endurecimento excessivo produzido pela adição, o refino termomecânico também não foi produzido, uma vez que só foi possível fazer-se uma pequena deformação, em dois passes de 5%. Nesta condição de pouca deformação, os tratamentos para crescimento de grãos foram realizados nas temperaturas de 883, 913, 943 e 973 K. Os valores dos diâmetros médios obtidos nas diferentes temperaturas estão dados na Tabela 1.

Tabela 1. Tamanho médio dos grãos em função da temperatura de tratamento

Temperatura (K)	Média (mm)	Desvio padrão (mm)	Incremento (%)
883	0,8600	0,3012	5,72 (*)
913	1,0250	0,5193	19,2
943	1,3870	0,5080	35,3
973	1,5880	0,6240	14,5

A liga tratada a 883 e 913 K durante 2 horas apresentou, após resfriamento em salmoura a -20°C , a fase alfa em forma de partículas precipitadas nos contornos de grãos (alfa primária) e a fase alfa intergranular com morfologia acicular, na matriz beta. Os tratamentos a 943 e 973 K produziram, após resfriamento, uma microestrutura constituída pelas fases martensita e beta não-transformada. As morfologias das Figuras 2 e 3 mostram claramente que os tratamentos para crescimento de grãos ocorreram em domínios de transformação de fase diferentes.

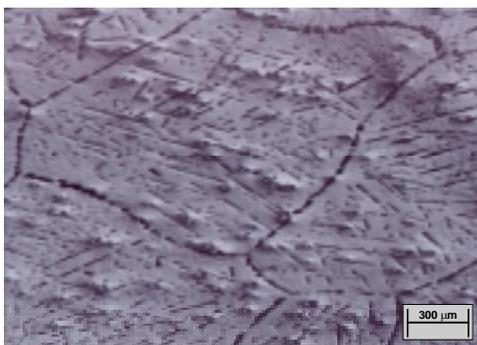


Figura 2. Microestrutura da liga envelhecida duas horas a 913 K.

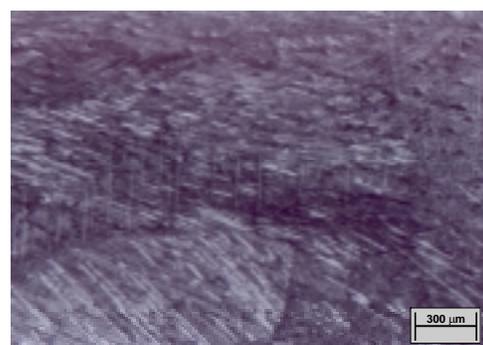


Figura 3. Microestrutura da liga envelhecida duas horas a 973 K.

A identificação das fases presentes nas microestruturas mostradas anteriormente foi feita por difração de raios-x, cujos resultados já foram apresentados em trabalho anterior, (Aquino, 2001). Os tratamentos a 973 K em tempos de 2½ e 3 horas não modificaram a microestrutura, apenas fizeram o grão crescer conforme está mostrado na tabela 2.

Tabela 2. Crescimento do grão a 973 em diferentes tempos de tratamento.

Tempo (horas)	Média (mm)	Desvio padrão (mm)	Incremento (%)
2	1,5880	0,6240	- x -
2½	1,7020	0,5869	7,2
3	2,166	0,965	27,3

A partir dos dados da tabela 1, foram calculados os dados da tabela 3 para possibilitar o levantamento do diagrama $\ln [D-D_0]$ versus $1/T$ para estabelecimento da cinética de crescimento de grãos.

Tabela 3 – Evolução do tamanho de grãos médios em função da temperatura

$T(^{\circ}K)$	$D(m)$	$D - D_0 (m)$	$\ln(D - D_0)$	$1/T(^{\circ}K)$
883	$8,60 \times 10^{-4}$	$0,466 \times 10^{-4}$	- 9,97391	0,0011325
913	$10,25 \times 10^{-4}$	$2,116 \times 10^{-4}$	- 8,460813	0,0010952
943	$13,87 \times 10^{-4}$	$5,736 \times 10^{-4}$	- 7,463578	0,0010604
973	$15,88 \times 10^{-4}$	$7,746 \times 10^{-4}$	- 7,163164	0,0010277

Ligando-se os pontos $(\ln [D-D_0] ; 1/T)$ do diagrama por retas, torna-se evidente que o crescimento ocorre diferentemente em dois domínios de temperaturas, figura 3. De acordo com este diagrama, para as temperaturas acima de 913 K existe uma mudança de declividade. Portanto, há uma necessidade de se estimar a energia de ativação empírica (E_A) do processo para os dois estágios de crescimento. O primeiro estágio compreende o intervalo de temperatura de 883 a 943 K, e o segundo estágio compreende o intervalo de temperatura de 943 a 973 K.

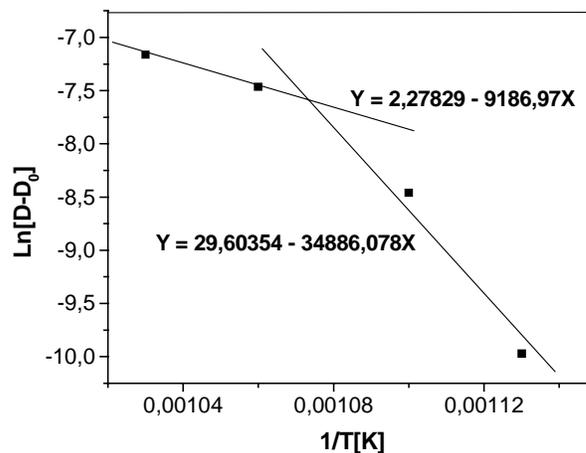


Figura 4. Diagrama $\ln[D-D_0]$ versus $1/T$ mostrando a dupla cinética de crescimento.

Para o intervalo compreendido entre 883 a 943 K, foi obtida uma reta cuja equação é dada por: $Y = 29,60354 - 34886,79X$. A partir desta equação, a energia de ativação do processo ($Q/R = -34886,79$

J/mol) é obtida pela declividade e a interseção com o eixo $\ln(D-D_0)$ é dado pelo termo independente ($29,60354 \text{ m/s}^n$). A partir dos dados obtidos com a equação da reta, foram calculados os valores dos parâmetros da cinética de crescimento. Após algumas iterações foram encontrados $n=3,02$; $K=12,71 \times 10^{-16} \text{ m/s}^{3,02}$ e $K_0=14,829$ como sendo os parâmetros que melhor se ajustam aos experimentos. Assim sendo, a equação da cinética de crescimento de grãos para este intervalo de temperatura é:

$$D_m = 8,134 \times 10^{-4} + 12,71 \times 10^{-16} t^{3,02} \quad (4)$$

Para o intervalo compreendido entre 943 a 973 K, foi obtida uma reta cuja equação é dada por: $Y = 2,27829 - 9186,97$. Nesta equação, a energia de ativação do processo ($Q/R = -9186,97J$) é dada pela declividade da reta e a interseção com o eixo $\ln(D-D_0)$ é dado pelo termo independente ($2,27829 \text{ m/s}^n$). A partir dos dados obtidos com a equação da reta, foram calculados os valores dos parâmetros da cinética de crescimento. Procedendo-se como anteriormente, após algumas iterações foram encontrados $n=2,07$; $K=7,94 \times 10^{-12} \text{ m/s}^{2,07}$ e $K_0=1,0 \times 10^{-7}$ como sendo os parâmetros que melhor se ajustam aos experimentos. Portanto, para este intervalo de temperatura, a equação da cinética de crescimento de grãos é dada por:

$$D_m = 8,134 \times 10^{-4} + 7,94 \times 10^{-12} t^{2,07} \quad (5)$$

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O estudo da cinética de crescimento de grãos revelou dois domínios de crescimento de grãos distintos, a exemplo do que ocorre em outros sistemas de ligas de cobre com efeito memória de forma. Em trabalhos anteriores Sanguinetti *et al.* (1998 e 2000), foi mostrado que o sistema de ligas CuZnAl, com ou sem elementos refinadores, apresentam uma dupla cinética de crescimento. Em nossos resultados obtidos com o sistema CuSn, o diagrama $\ln [D-D_0]$ versus $1/T$ apresenta uma mudança de declividade nas retas que ligam os pontos do diagrama. No sistema CuZnAl, a mudança de declividade foi observada em temperaturas próximas a 973 K. Este mesmo sistema de ligas com a adição dos refinadores ferro (Fe) e boro (B) apresentaram resultados semelhantes, no que se refere à dupla cinética. Nossos resultados estão de acordo com estes resultados precedentes que indicam que a mudança de declividade no diagrama $\ln [D-D_0]$ versus $1/T$ pode ser associada à mudança de domínio $\beta \rightarrow \alpha + \beta$. Os resultados obtidos com o sistema CuSn-B mostraram que a recristalização secundária só ocorre em temperaturas superiores a 670°C, exatamente após o “ β -Transus”, onde a difusão é mais intensa. Apesar da baixa eficácia do boro como elemento de refino, as partículas de segunda fase (fase alfa) efetivamente atenuam o crescimento em temperaturas inferiores a 943 K. Wang *et al.* (1971), trabalhando também com um sistema de liga equivalente, com a adição dos refinadores titânio (Ti) e zircônio (Zr), encontrou resultados semelhantes em temperaturas a partir de 1173 K. Evidentemente, os resultados de Wang (1971) são questionáveis, levando-se em conta que a temperatura “ β -Transus” no sistema CuZnAl, mesmo com a adição de elementos refinadores de grão, ocorre em temperaturas inferiores a 1173 K. Uma adição demasiada, que não foi o caso de Wang, comprometeria as transformações termoelásticas e o próprio efeito memória de forma. É preciso considerar-se ainda que os resultados de Wang (1982) relativos às energias de ativação do processo de crescimento de grão estão em completo desacordo com a bibliografia existente.

A múltipla cinética não é exclusividade das ligas com memória de forma à base de cobre. Outros sistemas de ligas também apresentam este comportamento, como é o caso dos sistemas evidenciados no trabalho de C. J. Simpson *et al.* (1971) em ligas de cádmio e ligas de chumbo. O crescimento de grãos foi estudado no cádmio (Cd) puro e com adição de magnésio (Mg), mercúrio

(Hg) e prata (Ag). No chumbo, o crescimento foi estudado também no elemento puro e com adição de antimônio (Sb), titânio (Ti), Ag (prata) e ouro (Au). Nestes sistemas C. J. Simpson *et al.* (1971) encontraram quatro estágios de crescimento de grãos para cada liga estudada, ver figuras de 11 a 16. De acordo com estes autores, a multiplicidade de estágios está mais associada à descontinuidade nos coeficientes de difusão (difusividade) e parecer coerente com os nossos resultados onde a descontinuidade de Simpson *et al.* (1971) foi associada a mudança de domínio de transformação. Por outro lado, apesar da adição de elementos de soluto ter sido eficaz para refinar de grãos nestes sistemas de ligas à base de cádmio e chumbo, a adição, por si só, não foi capaz de impedir o crescimento anormal dos grão em altas temperaturas de tratamento.

O estudo de crescimento de grãos feito por H. V. Atkinson (1988) corrobora com outros autores com Ashby (1980), Hillert (1978), Ralph *et al.* (1986), Pand (1987) e Guilemany (1991) quanto à lei parabólica da cinética. Desde que o modelo de Burke e Turnbull (1952) foi deduzido, pesquisadores não têm medido esforços para conseguir expoentes de crescimento de grãos nas proximidades do valor ótimo, $n = 2$. O valor de 2,07 encontrado em nosso trabalho mostra que modelo é adequado ao segundo domínio de crescimento no sistema CuSn-B. Apesar desta tendência do valor $n = 2$ ter sido encorajada para caracterizar o crescimento em diferentes sistemas, diferentes valores de n tem sido encontrados. Estes diferentes valores podem ser justificados por diferentes fatores que afetam o crescimento de grãos. Estes fatores estão associados aos. os parâmetros composicionais e microestruturais, tais como tamanho e distribuição de poros, extensão da segunda fase, níveis de refinadores, suas segregações e textura, Atkinson *et al.* (1988). Em nosso estudo, o valor de $n = 3,03$, encontrado para o segundo domínio, está de acordo com as observações de Atkinson et al. (1988). A não homogeneidade da solução sólida, com a presença de partículas de segunda fase e um refinador mal dissolvido, mostra a coerência de nossos resultados em relação à bibliografia.

Apesar do duplo estágio de crescimento de grãos, nós podemos considerar que o modelo sugerido por Burke e Turnbull (1952) se ajusta relativamente aos dois intervalos de crescimento. O primeiro estágio ocorre no intervalo de 883 a 943 K e está associado ao crescimento normal. O segundo estágio ocorre no intervalo de 943 a 973 K, sendo associado à recristalização secundária. Os valores para energia de ativação nestes dois estágios, 34,9 kJ/mol e 9,187 kJ/mol, aproximadamente, são muito baixos quando comparados com outros sistemas de ligas, onde o boro foi utilizado como elemento de refino, ver tabela 3. Os baixos valores da energia de ativação justificam o crescimento exagerado deste sistema, onde provavelmente o boro, com baixa afinidade com o estanho, não se dispersou uniformemente na matriz.

5- CONCLUSÕES

O boro apresentou baixa eficácia como refinador de grãos na a liga Cu-Sn; contrariamente a outros sistemas de ligas à base de cobre com efeito memória de forma, onde sua eficácia já é conhecida. Os valores para energia de ativação no primeiro e segundo estágio foram 34,9 kJ/mol e 9,187 kJ/mol, respectivamente, justificam a baixa eficácia.

Os baixos valores da energia de ativação justificam o crescimento exagerado deste sistema, onde provavelmente o boro não se dispersou uniformemente na matriz. No sistema Cu-Sn-B, a dupla cinética pode ser associada à mudança de domínio $\beta \rightarrow \alpha + \beta$. A recristalização secundária só ocorre em temperaturas ligeiramente superiores a 943 K, exatamente após o “ β -Transus”, onde a difusão é mais intensa.

O modelo sugerido por Burke e Turnbull para crescimento de grãos se ajusta relativamente para o sistema Cu-Sn-B, desde que sejam considerados dois estágios de crescimento. O primeiro estágio,

compreendido no intervalo entre 883 K e 943 K, foi associado ao crescimento normal e o segundo estágio, compreendido no intervalo entre 943 K e 973 K, foi associado à recristalização secundária.

Os valores para $n = 2,07$ e $n = 3,03$ encontrados como expoente de crescimento mostram que o modelo parabólico utilizado é adequado ao sistema *Cu-Sn-B* e está de acordo com estudos precedentes.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aquino F^o. A., Cinética de Crescimento de Grãos da Liga CuSnB com Efeito Memória de Forma- Aspectos Empíricos e Estocásticos; Tese de Mestrado UFPE, 2001.
- Ashby M. F., Recrystallization and Grain Growth of Multiphase and Particle containing Materials, Proc. 1th Riso Int. Symp., ed. N.Hansen et al., p 325 - 336, Roskilde, Riso National Laboratory, 1980.
- Atkinson H. V., Theories of Normal Grain Growth in Pure Single Phase Systems, Acta Metal, Vol. 36, p 469-491, 1988.
- Burke J. E.; Turnbull D., Progress in Metallurgical Physics, Vol. 3, p 220 - 226, 1952.
- Guilemany J. M.; Gil F. J., Kinetic Grain Growth in Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys, J. Materials Science, Vol. 26, p 4626 - 4630, 1991.
- Hillert M., On the Theory of Normal and Abnormal Grain Growth, Acta Metallurgical, vol. 13, p 227 - 238, 1965.
- Hillert M.; Purdy G. R., Acta Metallurgical, vol. 26, p 333 - 340, 1978.
- Pande C. S., On a Stochastic Theory of Grain Growth, Acta Metallurgical, Vol. 35, p 2671-2678, 1987.
- Ralph B., Grain Growth, Materials Science and Technology, Vol. 6, p 1139-1144, 1990
- Randle V.; Ralph B., Acta Metallurgical, Vol. 34, p 891 - 898, 1986.
- Simpson C. J.; Austin K.T.; Winegard W. C., The four of Grain Growth, Metallurgical Transactions, Vol. 2, p 987-991, 1971.
- Sanguinetti Ferreira R. A.; Botelho Andrade P. C.; Urtiga Filho S. L.; Quadros N. F., Estudo da Cinética de Crescimento e da Estabilização de Grãos em Ligas do Sistema CuZnAl, Anais do COBEM 1998-CD-ROM.
- Sanguinetti Ferreira R. A.; Rocha Lima E. P.; Aquino Filho A.; Quadros N. F., Olimpio De Araujo O.; Yadava Y. P., Microstructural Evolution in a CuZnAl Shape Memory Alloy: Kinetics and Morphological Aspects, Materials Research, Vol. 3, p 119 - 123, 2000.
- Wang F. T.; Chen F. X.; Wei G.; Yang D. Z., The Effects of Microelements on the Refining and the Grain Growth Behaviors of CuZnAl Shape Memory Alloy, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 25, p 2565 - 2570, 1971.

7. AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho são gratos à FACEPE, à FINEP e ao ITEP - Fundação Instituto Tecnológico de Pernambuco pelo suporte dado a este projeto.

DIREITOS AUTORAIS

Os autores deste trabalho declaram que são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso.

THE KINETICS OF THE GRAIN GROWTH IN A CU-24,5SN-0,01B ALLOY

Adérito Aquino Filho

Yogendra Prasad Yadava

Ney Freitas de Quadros

Ricardo Artur Sanguinetti Ferreira

DEMEC-Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco-UFPE

Av. Acadêmico Hélio Ramos S/N Cidade Universitária, Recife-PE, e-mail ras@npd.ufpe.br

Abstract. The kinetics of the grain growth in a shape memory alloy (SMA) of nominal composition Cu-24,5Sn-0,01B (weight %) has been studied. This alloy was melted in a R-F furnace of 24 kVA in air atmosphere, using a silicon carbide crucible, recovered with zirconium ink. The melted material was homogenized at 973 K during 48 hours and, soon after, followed by cold-rolling with approximately 5% deformation at a deformation rate of $1.6s^{-1}$. After homogenization, specimens were solution heat-treated at 1023 K for 30 minutes. After the solution heat-treatment, the specimens were cooled by water quenching, followed by the cold rolling with approximately 5% deformation, in the same condition. Finally, specimens were aged at 883, 913, 943 and 973 K temperatures during 2 hours in order to establish the kinetics of the grain growth. In this study the grain sizes were determined by individual measurements following the ASTM E –112 standard. To describe the kinetics of the grain growth an empiric law $D=D_0 + Kt^n$ was admitted. The activation energy of the process was determined in two stages of the grain growth. Starting from the evolution in the grain sizes and the values of the activation energy it has been concluded that the boron was not effective in grain refinement as showed in another copper shape memory alloy systems.

Keywords: grain growth, kinetics of grain growth, shape memory alloys.