

L'energia di attivazione nel processo di ricristallizzazione del bronzo: influenza del tenore di stagno

N. Ammannati, M. G. Ienco, E. Martellucci, P. Piccardo

Nell'attuale produzione di leghe Cu-Sn semilavorate l'attività industriale è orientata essenzialmente su composizioni inferiori o uguali all'8 wt%. Tra le problematiche connesse al ciclo di produzione sono particolarmente importanti quelle legate al processo di ricristallizzazione che, nonostante l'utilizzo di queste leghe fin dall'antichità, non è stato ancora sistematicamente studiato in modo approfondito.

L'analisi calorimetrica ha permesso di seguire il processo di ricristallizzazione in tutte le sue fasi e, in particolare:

- di misurare la temperatura di onset, di picco e di fine processo, per la ricristallizzazione primaria;
- di ottenere i valori delle temperature di picco in funzione delle velocità di riscaldamento; dati necessari per calcolare l'energia di attivazione tramite il metodo di Kissinger modificato.

Le composizioni prese in esame, in questa prima fase della ricerca, sono leghe al:

0.165 - 0.25 - 0.50 - 0.75 - 0.84 - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 (Sn wt%) e per tutte le leghe sono stati considerati due diversi gradi di incrudimento: riduzione di spessore del 50 e del 75%.

Parole chiave: bronzo, ricristallizzazione, energia di attivazione

INTRODUZIONE

Nell'attuale produzione di leghe CuSn semilavorate, l'attività industriale è orientata essenzialmente su composizioni inferiori o uguali all'8 wt% di Sn [1]. Ridotte produzioni di materiali per applicazioni speciali (ad es. ingranaggi che debbano operare in particolari ambienti aggressivi) comportano utilizzo di leghe con maggior contenuto di stagno sempre all'interno del campo di stabilità della fase alfa ($0 \div 15,8$ wt% Sn) [1, 2]. Tra le problematiche connesse al ciclo di produzione sono particolarmente importanti quelle collegate al processo di ricristallizzazione che, nonostante l'utilizzo di queste leghe fin dall'antichità [3], non è stato ancora sistematicamente studiato in modo approfondito. Nel periodo di maggior interesse industriale per i bronzi, a cavallo tra il XIX e il XX secolo, infatti, numerosi studi, sistematici e approfonditi, sono stati compiuti sul comportamento delle leghe in funzione del tenore di stagno [4], ma con i limiti legati alla tecnologia dell'epoca. È stato quindi deciso di esplorare e misurare le diverse caratteristiche di interesse scientifico e industriale dei bronzi alfa fissando come parametri variabili il tenore di stagno ed il tasso di incrudimento.

Il lavoro oggetto di questo articolo riguarda una prima fase della ricerca in cui, partendo da materie prime prive di quantità significative di elementi in traccia, si è studiata la variazione della temperatura di ricristallizzazione (relativa al tenore di stagno ed al tasso di deformazione) e dell'energia di attivazione di ricristallizzazione in funzione della sola percentuale di stagno. I risultati qui riportati riguardano le composizioni fino al limite dell'8% in peso di stagno che, come già indicato, rappresenta la soglia limite dalla maggior parte dei prodotti in bronzo allo Sn attualmente in commercio.

MATERIALI E METODI

Le leghe sono state prodotte presso il Reparto Strutturistica e Metallurgia del Centro Ricerche Europa Metalli, tramite fusione sottovuoto in un forno centrifugo ad induzione (MDM CENTRIVAC) di circa 200 grammi di lega e colata in lingottiera a libro ricavata da due piastre monolitiche di lega CuCrZr, ottenendo un lingotto di circa 100 mm di lunghezza, 8 mm spessore e 40 mm di larghezza (fig.1).

Ogni lega è stata prodotta a partire dagli elementi puri al 99.999% e la composizione di ciascun lingotto prodotto è stata controllata con uno spettrometro ad assorbimento atomico Perkin Elmer 5100.

In tabella 1 sono riportate le composizioni così misurate. Gli elementi in tracce generalmente presenti nei bronzi (quali ad esempio Zn, Pb, Ni, P, Fe) sono in concentrazioni inferiori alla sensibilità dello strumento d'analisi eccezion fatta per lo



Fig. 1– Esempio di lingottiera e lingotto usati per preparare le leghe per lo studio.

Fig. 1 – Example of the mould used to cast the studied formulations.

Niccolò Ammannati, Elena Martellucci

Centro Ricerche Europa Metalli, P.le Luigi Orlando, 55052 Fornaci di Barga (LU)
niccolo.ammannati@kme.com

Maria Giuseppina Ienco, Paolo Piccardo

DCCI - Università di Genova, via Dodecaneso 31, 16146 Genova
metal@chimica.unige.it

Tabella 1 – Composizione e codice identificativo delle leghe utilizzate per lo studio

Table 1 – Elemental composition and corresponding code of the studied alloys.

Alloy	Cu	WT%					
		Sn	Pb	Zn	Fe	P	Ni
327	P.d.	0.165	<0.0010	0.0008	<0.0010	<0.003	<0.0010
A	P.d.	0.56	<0.0010	0.0009	<0.0010	<0.003	<0.0010
B	P.d.	0.30	<0.0010	0.0010	<0.0010	<0.003	<0.0010
329	P.d.	0.746	<0.0010	0.0008	<0.0010	<0.003	<0.0010
328	P.d.	0.84	<0.0010	0.0009	<0.0010	<0.003	<0.0010
C	P.d.	1.01	<0.0010	0.0009	<0.0010	<0.003	<0.0010
D	P.d.	2.07	<0.0010	0.0008	<0.0010	<0.003	<0.0010
E	P.d.	3.01	<0.0010	0.0009	<0.0010	<0.003	<0.0010
F	P.d.	3.89	<0.0010	0.0008	<0.0010	<0.003	<0.0010
G	P.d.	5.00	<0.0010	0.0009	<0.0010	<0.003	<0.0010
H	P.d.	6.05	<0.0010	0.0010	<0.0010	<0.003	<0.0010
I	P.d.	6.90	<0.0010	0.0009	<0.0010	<0.003	<0.0010
L	P.d.	8.17	<0.0010	0.0008	<0.0010	<0.003	<0.0010

zinco che, comunque, è presente in tenori ridottissimi. Le leghe a basso tenore di stagno differiscono per frazioni di percentuale ridotte, al fine di permettere lo studio del passaggio da rame basso legato a bronzo; a partire dall'1 wt.% di Sn la differenza tra le varie leghe è dell'ordine del punto percentuale.

Il ciclo di produzione seguito per la preparazione dei campioni da sottoporre a esame metallografico ed analisi calorimetrica, si può schematizzare nei seguenti passaggi:

- 1) preparazione del lingotto;
- 2) omogeneizzazione in forno a 730 °C per 15 ore;
- 3) raffreddamento in forno fino a 550 °C e permanenza a questa temperatura per 5 ore;
- 4) raffreddamento rapido in acqua (a questo stadio sono stati prelevati i provini per l'analisi chimica);
- 5) cicli di laminazione intervallati da opportune ricotture (550 °C in aria per 2 ore, raffreddamento in acqua) fino al raggiungimento dello spessore di 1 mm (fissato come punto di partenza per il calcolo del tasso di deformazione, indicato come riduzione percentuale dello spessore);
- 6) laminazione con riduzione di spessore controllata fino a 0,5 mm (50% di deformazione) o 0,25 mm (75% di deformazione), per la produzione dei provini da sottoporre ad analisi calorimetrica ed a caratterizzazione metallografica;
- 7) ricottura dei campioni incruditi (550 °C per 5 ore, raffreddamento in acqua) per ottenere i campioni di riferimento allo stato di equilibrio da utilizzarsi nel corso della prova calorimetrica.

La permanenza dei campioni a 550°C per 5 ore (punto 3 del ciclo di preparazione) seguito da un raffreddamento rapido in acqua ha lo scopo di ottenere una lega monofasica, corrispondente alla soluzione solida α , a temperatura ambiente. Per l'intervallo di temperatura compreso tra 530 °C e 580 °C si ha, come è noto (fig. 2 [4]), la massima solubilità di Sn nel Cu; un raffreddamento molto rapido da tale intervallo permette il mantenimento della struttura monofasica grazie alla ridottissima cinetica di diffusione per temperature inferiori ai 450°C [2], che rende estremamente lente le trasformazioni previste allo stato solido (la formazione dell'eutettoide α/δ o del composto intermetallico ϵ).

Per la laminazione a freddo dei campioni è stato utilizzato un laminatoio MDM LAFIL100 con riduzione di spessore ad ogni passaggio pari a 2/10 di mm. I trattamenti termici di ricottura intermedia sono stati applicati secondo le condizio-

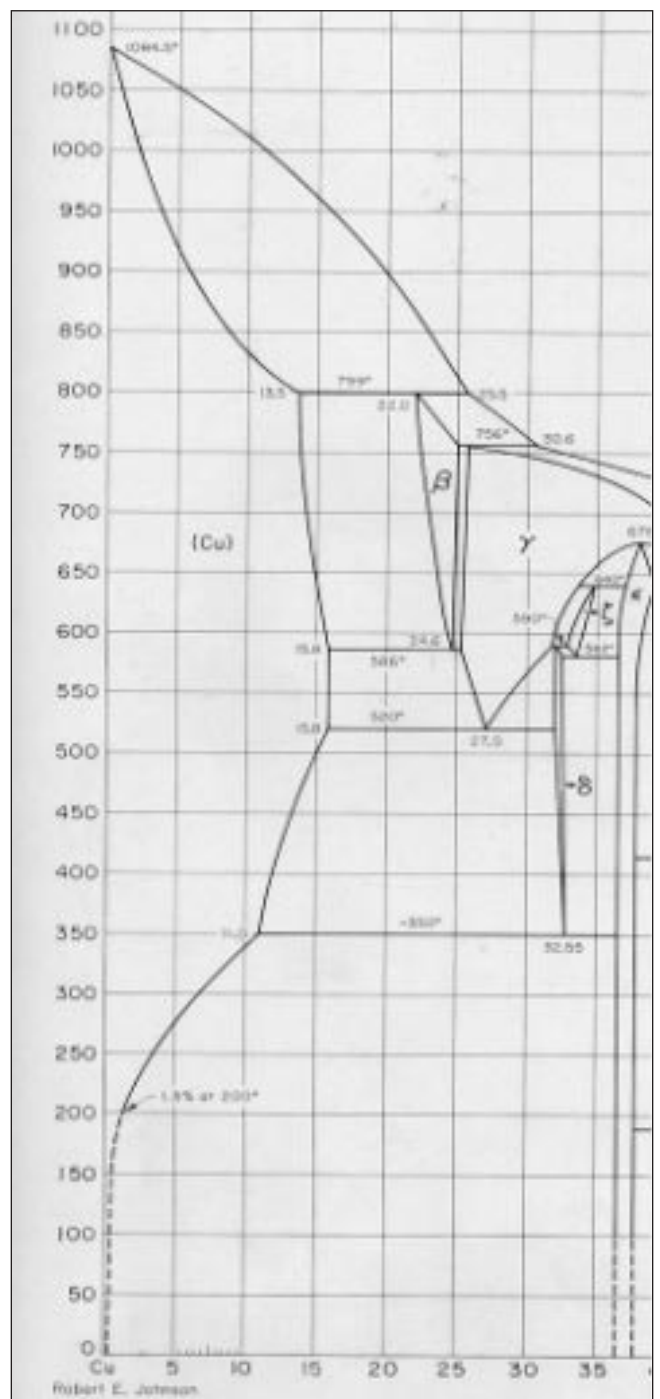
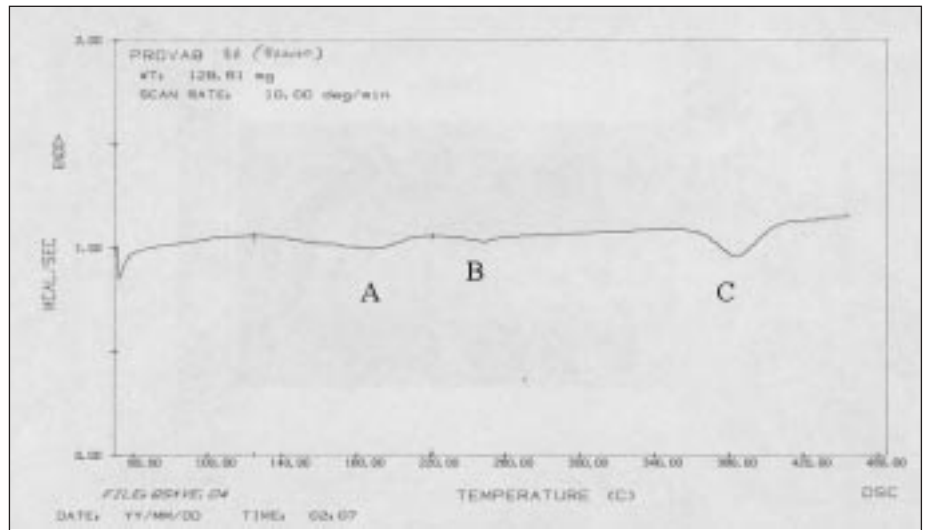


Figura 2 - Porzione del diagramma di stato Cu Sn, da Robert E. Johnson [4].

Figure 2 – Fraction of the equilibrium diagram CuSn, from Robert E. Johnson [4].

Fig. 3 – Curva DSC relativa a un campione di lega al 6 wt. % di Sn.

Fig. 3 – DSC plot of sample H, 6 wt. % Sn.



ni standard industriali.

Per ciascuna lega sono stati esaminati metallograficamente campioni in sezione longitudinale attaccati con una soluzione di ammoniaca ed acqua ossigenata o con una soluzione alcolica di acido cloridrico e cloruro ferrico.

La temperatura di ricristallizzazione e i dati necessari per il calcolo dell'energia di attivazione sono stati misurati con un calorimetro a scansione di tipo Perkin Elmer DSC4 con impostazione dei parametri in funzione dello scopo della misura.

a) Per la valutazione della temperatura di ricristallizzazione le velocità di riscaldamento e di raffreddamento sono state fissate a 10°C/min su campioni con massa di circa 120 mg (per il 50 % di tasso di deformazione) e di circa 60 mg (per il 75% di incrudimento). Per limitare le variabili i campioni di riferimento utilizzati corrispondono a frammenti prelevati dallo stesso pezzo laminato sottoposti a ricottura di 5 ore a 550 °C.

Nella figura 3 è riportato a titolo di esempio il grafico calorimetrico relativo al campione H (6,05 wt. % di Sn). Per la convenzione da noi adottata nel grafico i picchi endotermici sono rivolti verso l'alto mentre quelli esotermici sono rivolti verso il basso.

Con le lettere A, B e C riportate in figura 3 si evidenziano tre picchi esotermici di cui il solo picco C è riferibile al fenomeno della ricristallizzazione mentre i picchi a temperatura inferiore sono legati ad altre tipologie di trasformazioni allo stato solido tra cui il riarrangiamento delle dislocazioni e l'eliminazione dell'energia elastica accumulata durante la deformazione.

La temperatura riportata per identificare il punto di inizio della ricristallizzazione è quella definita di onset, ovvero quella di inizio picco.

b) Per la valutazione dell'energia di attivazione si è fatto riferimento all'equazione di Kissinger modificata [5, 6]:

$$\ln(\beta / T_{\text{peak}}^2) = -(E / RT_{\text{peak}}) + \text{const} \quad (1)$$

dove T_{peak} è la temperatura (in K) a cui il picco C (cfr. figura 3) raggiunge il suo minimo; β la velocità di riscaldamento (in K/s); E è l'energia di attivazione per la transizione; R è la costante universale dei gas.

La velocità di scansione in riscaldamento viene fissata tra i 10 e i 40 K/min (ovvero $\beta = 0.67$ K/s, 0.50 K/s, 0.33 K/s e 0.17 K/s) e la T_{peak} viene ricavata direttamente dalla curva calorimetrica. La scelta di utilizzare la T corrispondente al minimo della curva C, come indicato in letteratura [6, 7], è dovuta alla necessità di identificare una T esattamente riferibile ad uno stesso tasso di trasformazione.

Misurando T_{peak} in funzione di diverse velocità di riscaldamento si può ricavare il valore dell'energia di attivazione



Fig. 4 – M.O. dopo attacco con la soluzione alcolica di FeCl₃ e HCl, sezione longitudinale della lega F allo stato ricotto (spessore 1mm).

Fig. 4 – LOM, after etching with an alcoholic solution of FeCl₃ and HCl, longitudinal cross section of alloy F in the annealed state (1 mm thickness).

come pendenza della retta ricavata dall'equazione in cui $X = 1/RT_{\text{peak}}$ e $Y = \ln(\beta/T_{\text{peak}}^2)$.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Metallografia

L'esame metallografico ha permesso di valutare l'effettivo stato metallurgico dei campioni ad ogni stadio di lavorazione. In figura 4 si ha la micrografia relativa al campione con circa il 4 % in peso di stagno (F) nello stato di equilibrio che precede immediatamente le successive laminazioni (punto 5). Questa figura è rappresentativa di tutte le leghe nello stato descritto.

Le tipiche strutture del materiale dopo incrudimento con riduzione di spessore del 50% e del 75% sono riportate nelle figure 5 A e B, relative al materiale I (6,9 wt% Sn).

Alcuni campioni sono stati documentati in modo da mettere in evidenza le caratteristiche microstrutturali dovute al trattamento fino alla temperatura di fine picco (cfr. figura 3) considerata quella a cui i nuclei formati si toccano ed iniziano i fenomeni di riarrangiamento e accrescimento. Nelle figure 6 A e B sono riportate due microstrutture relative al materiale F (4 wt% Sn) deformato rispettivamente al 50% ed al 75%. I grani sono decisamente più piccoli per il mate-

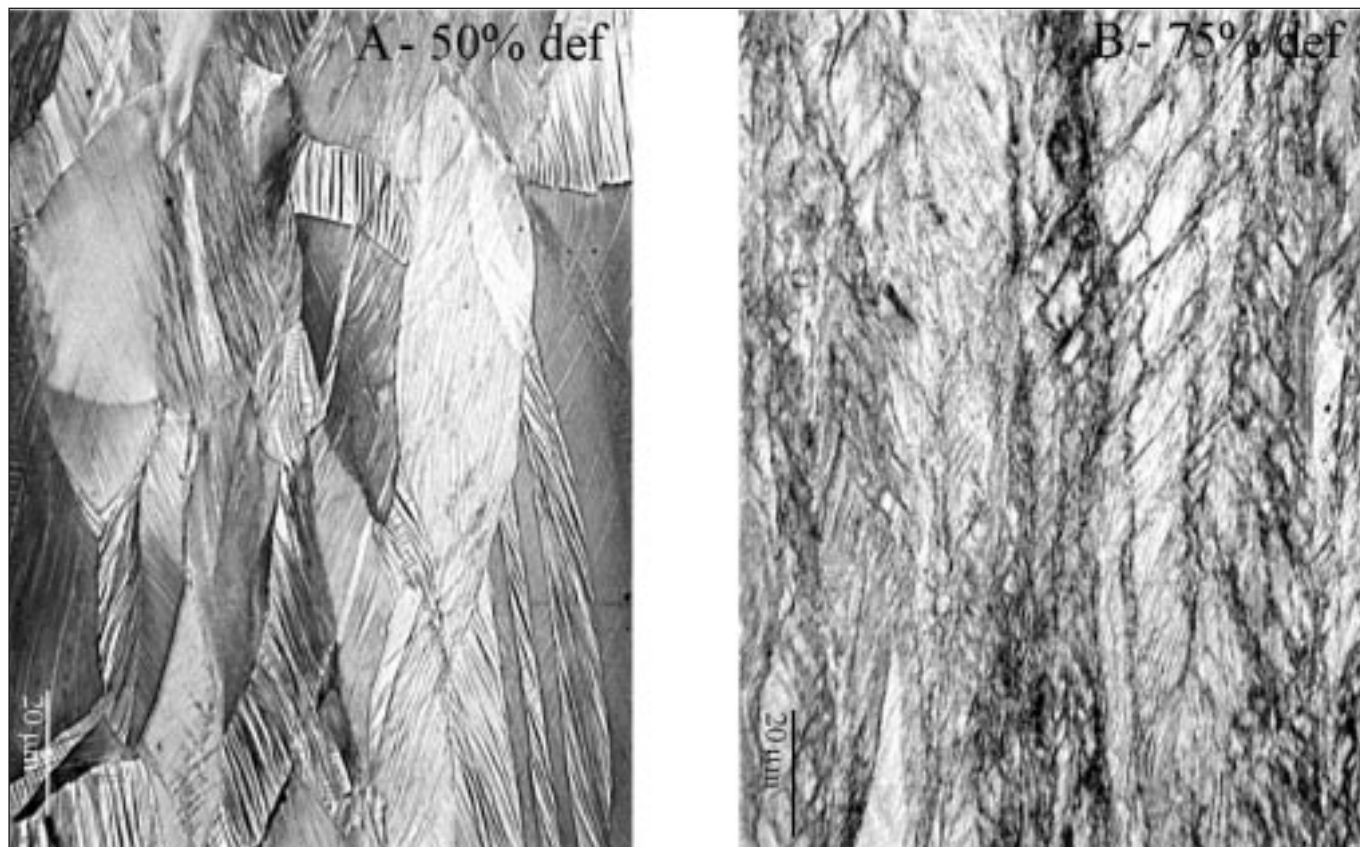


Fig. 5 – M.O. dopo attacco con la soluzione alcolica di FeCl_3 e HCl , sezione longitudinale di un campione in lega I (6,9 wt.% Sn) dopo laminazione con riduzione di spessore del 50 % (A) o del 75% (B).

Fig. 5 – LOM, after etching with an alcoholic solution of FeCl_3 and HCl , longitudinal cross section of alloy I (6.9 wt.% Sn) after cold rolling with a percentual thickness reduction of 50% (A) and 75% (B).

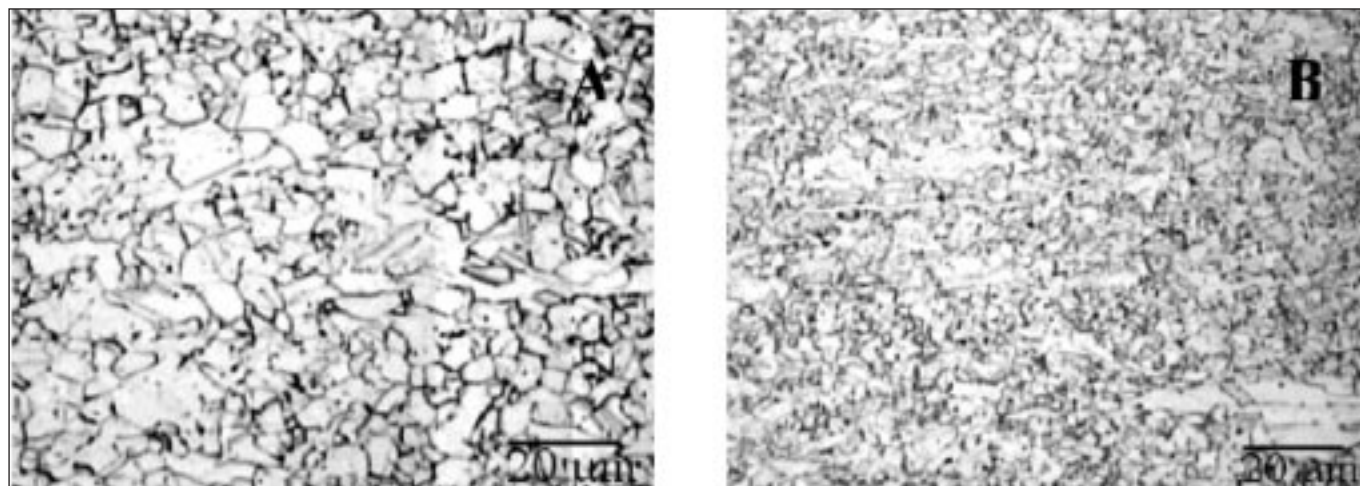


Fig. 6 – M.O. dopo attacco con soluzione di NH_3 e H_2O_2 . Sezioni longitudinali del materiale F (4 wt. % Sn) dopo il riscaldamento in calorimetro DSC fino alla temperatura di fine picco e successivo raffreddamento rapido. A) materiale deformato al 50%; B) materiale deformato al 75%.

Fig. 6 – LOM after etching with a solution of NH_3 and H_2O_2 . Longitudinal cross sections of alloy F (4 wt. % Sn) after annealing in a DSC up to the end of the recrystallization peak and rapid cooling. A) material 50 % cold rolled, B) material 75 % cold rolled.

riale maggiormente incrudito, coerentemente con quanto previsto, poiché, a parità di composizione, il numero di germi di ricristallizzazione che si forma alla temperatura di onset è funzione diretta del tasso di incrudimento. In entrambe le microstrutture sono assenti i geminati termici, che si formano nelle successive fasi di riorganizzazione della struttura. Grani di dimensioni maggiori possono essere attribuiti ad aree di diverso accumulo di energia di incrudimento [7]. Questa situazione è stata riscontrata in tutti i materiali presi in esame.

Valutazione calorimetrica delle temperature di ricristallizzazione

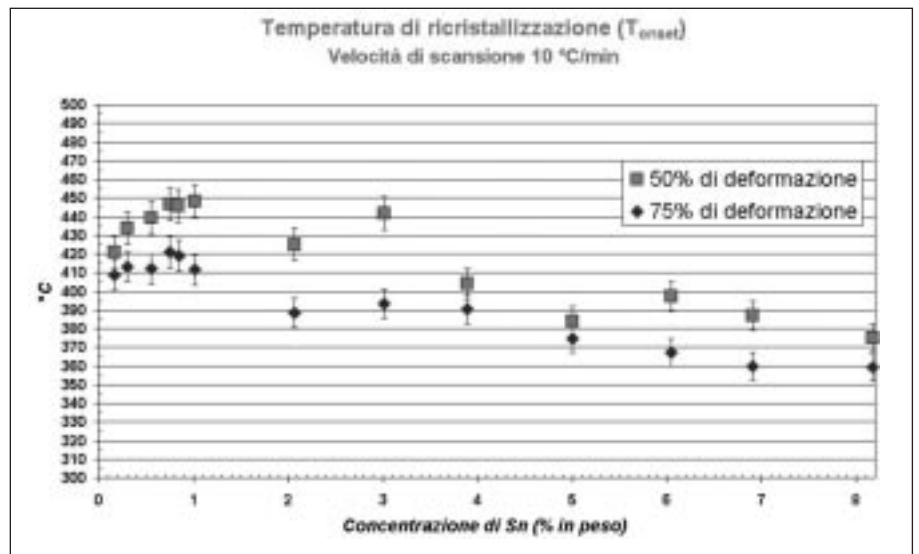
Tra i parametri che influenzano la temperatura di ricristallizzazione sono stati considerati: il tenore di stagno e ed il tasso di deformazione, entrambe variabili di grande importanza.

Nel grafico di figura 7 sono riportati i valori delle temperature di onset per tutte le leghe prese in esame e relativamente ai due gradi di incrudimento.

L'effetto del maggiore incrudimento corrisponde ad una di-

Fig. 7 – T di inizio ricristallizzazione ai diversi tenori di stagno studiati e per due diversi gradi di incrudimento.

Fig. 7 – Onset Temperature for the recrystallisation of the studied alloys at two deformation rates.



minuzione della temperatura di innesco della ricristallizzazione che varia da lega a lega in un intervallo compreso tra i 10 ed i 40 °C. La variazione di temperatura di onset in funzione del tenore di stagno è più marcata sul materiale a minor tasso di deformazione quasi che alti incrudimenti diminuiscano l'influenza dell'alligante.

In tutti i casi è comunque visibile un cambiamento di tendenza in funzione della concentrazione di stagno. Per bassi tenori, inferiori a 0,8 % in peso, l'influenza dell'alligazione consiste in un aumento della temperatura di ricristallizzazione. Ciò è legato al fatto che nelle percentuali di stagno considerate l'elemento di lega agisce alla stregua di un'impurezza ostacolando la mobilità degli atomi, il che rende necessario un maggior apporto energetico per l'inizio della trasformazione allo stato solido. Per concentrazioni di stagno maggiori dello 0,8% in peso, si ha una diminuzione della temperatura coerente con l'abbassamento del punto di fusione, a cui la temperatura di ricristallizzazione è direttamente legata. Passando dal tenore pari all'1% in peso alla concentrazione di circa l'8% si ha una diminuzione della temperatura di inizio ricristallizzazione pari a circa 75 °C per i campioni a incrudimento minore e di poco più di 60° per l'incrudimento maggiore, coerentemente con il punto di fusione che, in questo intervallo di composizioni, varia di 70 °C circa.

Valutazione calorimetrica dell'energia di attivazione

Secondo [8] il metodo di analisi termica sviluppato da Kissinger nel 1957 permette di determinare i parametri cinetici in procedimenti non isotermi partendo dai grafici del logaritmo della T^2 , misurata al momento di massimo della reazione, in funzione del reciproco della stessa. Viene tuttavia segnalato che questo metodo, molto usato per descrivere trasformazioni quali la transizione dallo stato vetroso a quello cristallino, è spesso oggetto di critiche quando viene applicato a trasformazioni allo stato solido. Ciononostante sia J. Vázquez et alii sia numerosi altri studi e in particolare l'approfondito lavoro di Henderson [9] dimostrano la possibilità di applicare, fatte le debite approssimazioni, la legge di Avrami così come modificata da Kissinger, a reazioni e trasformazioni allo stato solido.

I gradienti termici sono parte integrante dei metodi non isotermi e Vázquez dimostra che utilizzando alcune semplici procedure è possibile ridurre l'influenza [8]. Erukhimovitch et alii [10] hanno dimostrato che la relazione di Kissinger, derivata dalla formula di Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) per trasformazioni che procedono isotermicamente, non è altro che una semplificazione delle reali condizioni fisiche per tutti quei casi in cui la nucleazione procede come un processo continuo. In effetti, come sostiene ancora

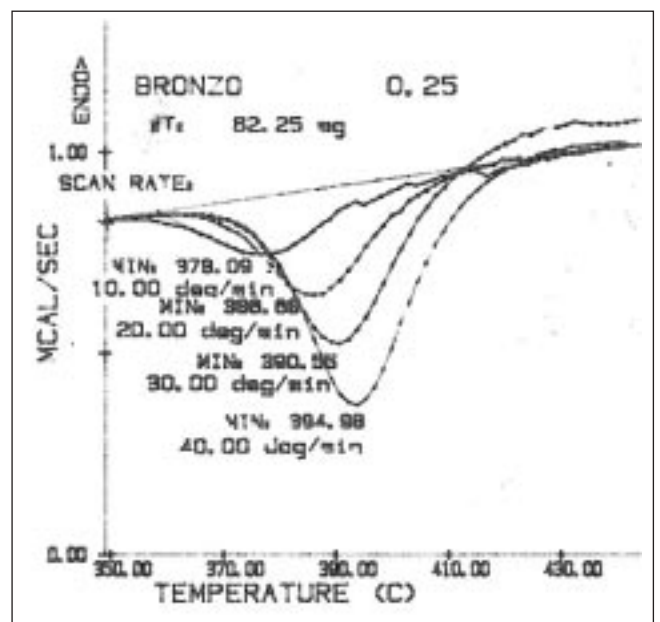


Fig. 8 – Esempio di curve DSC acquisite a diverse velocità di scansione per una stessa tipologia di lega.

Fig. 8 – Example of DSC plots corresponding to a same material and different scanning rates.

[10], valutazioni inesatte possono derivare da una sovrastima del volume di materia trasformatosi e correzioni possono essere apportate tramite l'introduzione di un nuovo modello di equazione integrale. Metodo che è stato applicato con successo allo studio della ricristallizzazione primaria [11]. L'uso dell'equazione della velocità di trasformazione tipicamente impiegata per le trasformazioni isoterme nell'ambito della ricristallizzazione primaria è giustificato da quanto riportato in letteratura [8, 9] per cui, se da un lato la velocità di reazione è una funzione che mette in relazione tempo, temperatura e frazione volumica del materiale trasformato, dall'altro la velocità di reazione può essere descritta come una funzione ordinaria di temperatura e frazione volumica trasformata. Secondo [10] tutto è basato sulle seguenti assunzioni fisiche e matematiche: a) la nucleazione è un processo uniforme casuale ovvero i siti di nucleazione sono statisticamente distribuiti nel volume; b) la crescita a partire da un sito cessa quando il suo confine esterno incontra il confine di trasformazione generato da un altro sito. Secondo il principio esposto da [10] al di sopra di una determinata velocità critica di riscaldamento (nel nostro caso 0,17 K/sec) la cine-

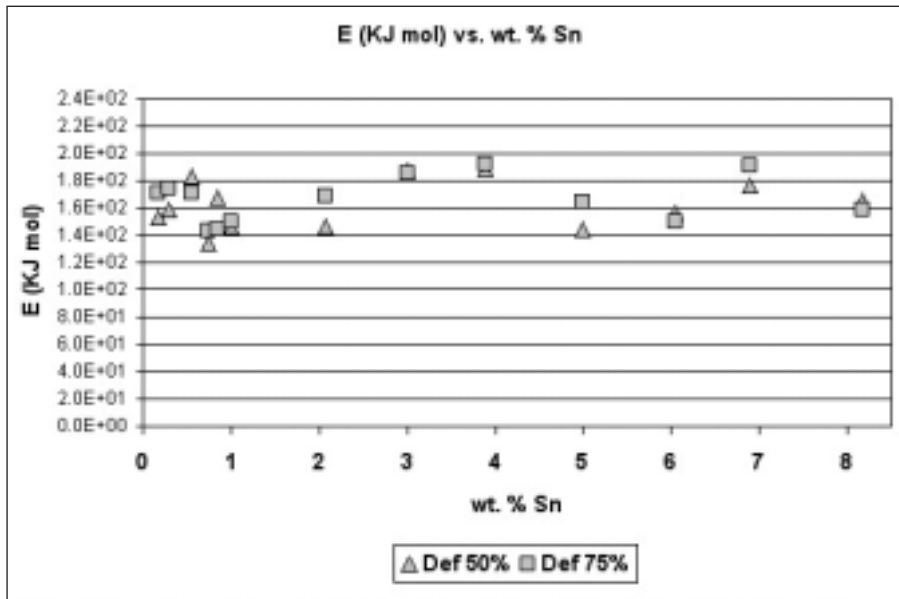


Fig. 9 – Valori di Energia di attivazione in funzione del tenore di stagno in lega per i due tassi di deformazione.

Fig. 9 – Plot of the Activation Energy in function of the Sn content for both the deformation rates.

tica di trasformazione è coerente con una nucleazione omogenea che permetta di applicare l'equazione di Kissinger con tutte le sue approssimazioni.

In figura 8, a titolo di esempio, sono riportate le quattro scansioni DSC acquisite su campioni provenienti dallo stesso provino (composizione 8 wt. % Sn, deformazione 75%) Una volta inseriti i valori di T_{peak} e di velocità di scansione nell'equazione di Kissinger modificata, si è verificata l'effettiva relazione lineare esistente tra $\ln(\beta/T_{peak}^2)$ e l'inverso della T_{peak} e, per ogni composizione è stato calcolato il valore dell'energia di attivazione in kJ/mol.

In figura 9 sono riportati in grafico i dati di tabella 2, relativamente ai valori di Energia di attivazione calcolati utilizzando l'equazione di Kissinger.

Si può notare come all'interno dell'intervallo di composizioni prese in esame, le variazioni di E_{att} siano inferiori a 40kJ/mol, e non si percepisce nessuna tendenza particolare. Si ha inoltre l'evidenza che il valore di E_{att} sia disgiunto dal tasso di deformazione applicato.

La ricerca attuale ha permesso quindi di evidenziare che all'interno dei bronzi tipicamente utilizzati in campo industriale l'Energia di attivazione di ricristallizzazione è scarsamente sensibile a composizione e tasso di incrudimento. Ciononostante ulteriori studi svolti su formulazioni più ricche in stagno intese ad esplorare i limiti del campo di solubilità hanno evidenziato che a partire dall'ultima lega discussa nel presente lavoro (circa 8 wt. % di Sn) fino al contenuto massimo (ovvero 15 wt. % Sn) si ha aumento del valore di E_{att} pur rimanendo costante l'assenza di effetto del tasso di incrudimento. I risultati relativi all'evoluzione della ricerca sulle restanti formulazioni saranno oggetto di una futura pubblicazione.

CONCLUSIONI

Grazie ad una sistematica preparazione di campioni di bronzo α , con concentrazioni di stagno comprese tra 0.165 e 8 % in peso, è stato possibile investigare sulla risposta della lega alla ricottura di ricristallizzazione ponendo come parametri di riferimento il tasso di deformazione e, soprattutto, la composizione della lega.

A parità di tasso di deformazione si è potuto notare e quantificare il reale effetto della concentrazione di stagno sulla temperatura di inizio ricristallizzazione, fissando un intervallo di valori in cui l'elemento di lega si comporta alla stregua di un'impurezza (o di un microlegante) con conseguente aumento della temperatura di ricristallizzazione, ed un suc-

wt.%Sn	Def 50% E (KJ mole)	Def 75% E (KJ mole)
0,165	153	172
0,3	158	175
0,56	183	172
0,75	134	144
0,84	167	146
1,01	146	151
2,07	146	170
3,01	188	187
3,89	189	193
5	144	165
6,05	156	151
6,9	176	192
8,17	165	160

Tabella 2 – Valori di E.att. calcolati con Kissinger.

Table 2 – Activation Energy values from Kissinger equation.

cessivo più ampio intervallo di composizioni in cui, coerentemente con quanto atteso, ad un abbassamento del punto di fusione legato alla presenza dello stagno bassofondente corrisponde una diminuzione della temperatura di inizio ricristallizzazione. Il variare del tasso di deformazione ha un effetto simile per tutte le formulazioni prese in esame e corrisponde ad una diminuzione delle temperature all'aumentare della quantità di incrudimento accumulata nella lega. L'energia di attivazione relativa alla ricristallizzazione, calcolata grazie all'equazione di Kissinger modificata, non viene influenzata, per questo intervallo di composizioni, dalla concentrazione di stagno né dal tasso di deformazione. Ulteriori indagini sono in corso per completare lo studio del fenomeno di ricristallizzazione all'interno dell'intero range di esistenza della soluzione solida a dei bronzi.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- 1 W. Heller, Copper-Based Alloys, in AA.VV. Structure and properties of non ferrous alloys, Materials Science and Technology, VCH ed., 1996, vol. 8, pp.277 – 346.
- 2 AA.VV., Binary alloy phase diagrams, vol. 2, ed. T.

Massalsky, ASM International, USA, 1990, pp. 1481 – 1483.

- 3 R.F. Tylecote, A history of metallurgy, ed. The Metals Society, London 1976.
- 4 M. Altmayer, L. Guillet, Métallurgie du cuivre et alliages de cuivre, volume de Encyclopédie Minière et Métallurgique, ed. Librairie J.-B. Baillière et fils, Paris (F), 1925, pp. 417 – 440.
- 5 N. Pryds, M. Eldrup and A. Schroeder Pedersen, Crystallization kinetics of Mg-Cu-Y bulk amorphous alloys. Proceedings of the 22th Int. Symposium on Material Sciences, pp. 377 – 382.
- 6 W. Sha, Determination of activation energy of phase transformation and recrystallization using a modified Kissinger method, Metallurgical and Materials Transactions A, 32A, November 2001, pp. 2903 – 2904.
- 7 F. J. Humphreys, M. Hatherly, Recrystallization and Related Annealing Phenomena, Elsevier Science; 1st reprint 2002 edition (July 1, 2002).
- 8 J. Vázquez, P. L. Lòpez-Aleman, P. Villares, R. Jimenez-Garay, Generalization of the Avrami equation for the analysis of non-isothermal transformation kinetics. Application to the crystallization of the Cu_{0.20}As_{0.30}Se_{0.50} alloy, J. of Physics and chemistry of solids 61 (2000) 493-500
- 9 D. W. Henderson, J. Non-Cryst. Solids 30 (1979) 301
- 10 V. Erukhimovitch, J. Baram, A model for crystallization kinetics, Journal of Non-crystalline solids 208 (1996) 288-293
- 11 V. Erukhimovitch, J. Baram, Mater. Sci Eng. 1996

A B S T R A C T

ABOUT THE ACTIVATION ENERGY IN THE RECRYSTALLISATION PROCESS OF TIN-BRONZES: INFLUENCE OF THE TIN CONTENT

Key words:
bronze, recrystallisation activation energy

Introduction

At present industrial production of wrought tin-bronzes ranges mainly on formulations with 8 wt. % as a maximum of Sn content [1]. Only a few products for special purposes (e.g. precision gears operating in aggressive conditions) are made of high tin alfa bronzes (i.e. between 9 and 15.8 wt. %) [1, 2].

The re-crystallization of Sn alloys is one of the main issues involved in the production process. Despite their use is known from ancient times [3], there is still room for further investigation. Between the end of the 19th and the beginning of the 20th centuries, industries focused their interest on copper alloys. Many investigations were performed on the alloying elements effects with regards to the alloy behaviour and their response to the production process [4]. However, the investigation resources employed during that period of time were limited. For this reason, new investigations are now carried out.

This article is meant to explore further the initial phase of a broaden research which studies the variation of some peculiar features (e.g. recrystallisation temperatures and the activation energy) in relation to the influence of Sn content in absence of other trace elements.

The data obtained refers to the compositions containing from 0.15 to 8 wt. % of Sn only, which represents the maximum % of Sn of Sn-Bronze products in the market.

Materials and methods

Table 1 reports the exact compositions of the studied alloys, as measured by an ICP spectrometer on the as cast. The typical trace elements of copper alloys (e.g. Pb, Ni, P, Fe) have concentrations under the analysis tool sensitivity. Only the Zn was revealed, however, its % is considered irrelevant as an approximation.

The preparation of the samples was exposed to the production process as schematically reported hereafter:

- 1) Casting of an ingot (fig. 1);
- 2) Homogenization at 730°C for 15 hours ;

- 3) Slow cooling in an oven down to 550 °C, this temperature is maintained for 5 hours (fig. 2);
- 4) Quenching in water to room temperature (a specimen per each formulation was sampled for chemical analysis) in order to fix the monophasic solid solution at the higher solubility and to avoid solid state transformation at lower temperature during the cooling down (e.g. second precipitation, fig. 2);
- 5) Cold rolling alternated with annealing steps (2 hours at 550°C followed by quenching) in order to obtain 1 mm thickness (fixed as starting step to calculate the deformation rate as percentage thickness reduction);
- 6) Cold rolling up to 0.5 mm (50% of deformation) and 0.25 mm (75% of deformation), these are specimens for the metallographic and the calorimetric analyses;
- 7) Annealing of a few of the hardened samples at 550°C for 5 hours followed by quenching with the aim to produce samples at the equilibrium state to be used as reference in the calorimetric tests.

Re-crystallisation temperatures are measured by a Perkin Elmer DSC4 using the following parameters: 10°C/min as heating and cooling rates, mass of the samples about 120 mg (for the 50 % of deformation rate) and about 60 mg (for the 75% of deformation rate). As reported above, the reference specimens were sampled from the same material and previously annealed for 5 hours at 550 °C.

The Activation Energy has been calculated by the Kissinger equation [5, 6] taking into account all the indications found in literature in order to reduce approximations [7 - 11]:

$$\ln (\beta / T_{peak}^2) = - (E / RT_{peak}) + const \quad (1)$$

where T_{peak} is the Kelvin temperature of the minimum of peak C (figure 3); β is the heating rate (K/s); E is the Activation Energy of the solid state transition and R is the universal constant of gases.

Heating rates are fixed between 10 and 40 K/min (i.e. $b = 0.67$ K/s, 0.50 K/s, 0.33 K/s e 0.17 K/s). T_{peak} is directly calculated on the calorimetric plot.

By equation (1) it is possible to fix the following linear function:

$$Y = mX + q$$

where

$$X = 1/RT_{peak}$$

$Y = \ln(\beta/T_{peak}^2)$
and the angular coefficient "m" is the Activation Energy, easily obtained by a linear regression function of the plot.

Results and discussion

As a valid example for all the formulations Figure 4 shows the micrograph of alloy F with about 4 wt. % of tin at 0 % of deformation (i.e. at the end of step 5 after the last annealing). This must be considered as the starting microstructure before the following steps of cold rolling.

The microstructures corresponding to the samples after 50% and 75% of thickness reduction are respectively reported in figures 5 A and B, referring to alloy I (6.9 wt. % of Sn)

For alloy F, Figures 6 A (50% of def.) and B (75 % of def.) describe the typical microstructures at the end of the recrystallization on specimens quenched exactly at the end of the peak C (fig. 3) in order to avoid the following phenomena of grain growth and assessment.

Calorimetric evaluation of the re-crystallisation temperature

The plot of figure 7 shows the onset temperature (as measured on the calorimetric graph) versus the Sn content for both the deformation rates.

It is clearly visible that, for the lowest deformation rate, the tin content has a strongest influence on the re-crystallisation onset temperature. This leads to suppose that the higher the deformation rate is, the lower the importance of the alloying content is.

It is possible to distinguish two different behaviours, for low

amount of tin, under 0.8 wt. %, the re-crystallisation temperature increases with the tin content and from about 1 wt. % of Sn the T onset decreases with the increase of the tin percentage.

This leads to consider Sn as a trace element in the first range, because it acts as an impurity hindering the dislocations movements and the atoms rearrangements, improving the energy amount needed for the solid state transformations (e.g. re-crystallisation process).

The effect of tin amount from 1 to 8 wt. % corresponds to an average lowering of 75 degrees for the 50% deformed and about 60 degrees for the 75 % of deformation. This is coherent with the melting point that in this range of compositions decreases of about 70 degrees.

Calorimetric evaluation of the Activation Energy

Figure 8 shows a typical DSC graph (referred to sample at 75 % of deformation and 8 wt. % of Sn) where the 4 different plots correspond to the four heating rates. Table 2 reports the Activation energy in function of the Sn content extrapolated from the graph obtained by the plot of Kissinger (eq. 1). The results listed in table 2 are plotted in the graph of figure 9. The Activation Energy values change sample by sample in a range of less than 40kJ/mol showing an average linear behaviour slightly influenced by both the composition and the deformation rate. Further analyses on the range of compositions up to 15.8 wt. % of Sn (the maximum of content for alfa tin-bronzes) showed that from 8 wt. % there is a strong increase of the activation Energy (these results will be exposed in a further paper).