

DESENVOLVIMENTO E OBTENÇÃO DE COMPÓSITO DE COBRE ENDURECIDO COM NANOPARTÍCULAS DE ALUMINA¹

Osmar Roberto Bagnato²
Fernanda Regina Francisco³
Rafael Menezes de Barros⁴

Resumo

O cobre, apesar de possuir excelentes propriedades de condução térmica e elétrica, tem baixa resistência mecânica, se comparado a outros metais, principalmente quando submetido a ciclos de aquecimento. O enriquecimento de cobre através da incorporação de partículas finas de uma segunda fase causa endurecimento de sua estrutura, sem perda significativa de suas propriedades térmicas e elétricas. A mistura de 0,3% - 1,1% em peso de nanopartículas de alumina com cobre causam esses efeitos, devido às propriedades físicas e químicas da alumina. Nanocompósitos Cu-Al₂O₃ foram obtidos utilizando rota química, seguido de sinterização a vácuo. Os resultados deste trabalho indicam que a ciclagem térmica de tais compósitos não promoveram o crescimento ou dissolução das nanopartículas na matriz metálica, desta forma é possível manter as características iniciais do material mesmo após ciclos de aquecimento.

Palavras-chave: Cobre; Alumina; Sinterização; Compósito.

DEVELOPMENT OF COPPER HARDENED COMPOSITES WITH ALUMINA NANOPARTICLES

Abstract

Copper, despite having excellent properties of thermal conduction and electrical, has low mechanical strength compared to other metals, especially when subjected to heating cycles. The copper enrichment by incorporating fine particles of a second stage causes hardening of the structure, without loss significant of thermal and electrical properties. The mixture of 0,3 – 1,1% by weight of alumina nanoparticles with copper cause these effects, due to physical and chemical alumina properties. Cu-Al₂O₃ nanocomposite were obtained using chemical route, followed vacuum sintering. Results described in paper show that thermal cycling of these composites did not promote growth or dissolution of nanoparticles in the metal matrix, thus it is possible to maintain the initial characteristics of the material even after heating cycles.

Key-words: Copper; Alumina; Sintering; Composite.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Dr., Engenheiro de Materiais, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – CNPEM – CEP 13083-970 Cx Postal 6192. Campinas – SP – Brasil. E-mail: osmar@lnls.br

³ Química, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – CNPEM – CEP 13083-970 Cx Postal 6192. Campinas – SP – Brasil. E-mail: fernanda@lnls.br

⁴ Aluno IC, Engenharia Mecatrônica, Universidade Estadual de Campinas, CEP 13083-860. Cx Postal 6122. Campinas – SP – Brasil. E-mail: rafaelmbarros@gmail.com

1 INTRODUÇÃO

Um dos metais mais utilizados atualmente, seja puro ou através de suas ligas, em aplicações que exigem elevada condução elétrica e térmica, aliada a uma resistência a corrosão apreciável, é o cobre. Embora sua resistência mecânica seja relativamente baixa para aplicações estruturais, suas ligas são amplamente utilizadas em aplicações tecnológicas que vão desde componentes elétricos em reles convencionais até em absorvedores de elétrons e fótons em aceleradores síncrotron.^(1,2) Porém, o que limita a aplicação do cobre e suas ligas em outras aplicações é a diminuição de sua resistência mecânica quando submetido a processos de união, particularmente quando unido a outros metais sob vácuo. A recristalização e crescimento de grãos ocorrem em baixas temperaturas e conseqüentemente sua resistência mecânica fica ainda mais comprometida.

Em razão disto, tem-se estudado uma série de alternativas para o problema. O cobre pode ser endurecido substancialmente por elementos de liga, mas estes podem causar uma significativa perda da condutividade. Outra possibilidade pode ser o endurecimento pela incorporação de partículas finas de uma segunda fase, óxidos estáveis, resultando somente numa diminuição relativamente pequena da condutividade.^(3,4) A efetivação destas partículas de óxidos no reforço depende, sobretudo, do tamanho das partículas (nanométricas), sua distribuição, e densidade. O compósito de matriz metálica (MMC) Cu-Al₂O₃ possui características únicas de altas condutividades térmica e elétrica e alta resistência mecânica após aquecimento.⁽⁵⁾ Segundo Tian,⁽⁶⁾ a principal contribuição das nanopartículas de alumina é enrijecer o compósito, devido ao efeito de reforços nos contornos de grãos e subgrãos com elevada densidade de deslocações, que evitam a formação de núcleos de recristalização.⁽⁷⁾ Stephens, Romero and Hill⁽⁸⁾ e Stephens e Schmale⁽⁹⁾ reportam que esta liga retém sua resistência e estrutura de trabalho a frio, mesmo após ter sido exposta à temperatura elevada durante os ciclos de brasagem, por exemplo. Muitos processos de obtenção têm sido utilizados para a produção do compósito. Recentemente, um processo químico *in situ* foi utilizado para produzir o nanocompósito Cu-Al₂O₃ com uma distribuição homogênea das partículas de alumina na matriz de cobre. MMC *in situ* cuja fase de reforço são obtidas por reação química durante o processo de fabricação.⁽¹⁰⁾ Dentro deste contexto, o presente trabalho engloba tanto o estudo e aplicação desta técnica de obtenção do compósito, como também a sinterização a quente, utilizando forno a vácuo, além de caracterização mecânica e microestrutural da amostra após sinterização. Tais valores serão comparados às propriedades do Glidcop[®], compósito fabricado pela SCM Metal Products.⁽¹¹⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Obtenção do compósito Cu-Al₂O₃

O compósito cobre-Al₂O₃ foi obtido através de rota química que consistiu em misturar, estequiometricamente, cobre em pó e nitrato de alumínio [Al(NO₃)₃]⁽¹⁰⁾ de modo que a massa do produto final fosse 10 g. Utilizou-se um recipiente cerâmico com 5 ml de água para efetuar a mistura. Em seguida, essa mistura foi submetida a aquecimento em forno de atmosfera oxidante até 300 °C, promovendo a ocorrência de reação de óxido-redução entre Cu e Al(NO₃)₃, formando CuO e Al₂O₃. Utilizou-se um almofariz de ágata para promover a mistura do produto de reação após

resfriamento. Submeteu-se a mistura a aquecimento em forno com atmosfera de hidrogênio (Figura 1) em temperatura de 650 °C por 30 minutos. Nesta etapa houve a redução do óxido de cobre.



Figura 1. Forno de hidrogênio.

Após a obtenção da mistura de pós de cobre e alumina, através de rota química, colocou-se o produto em um dispositivo de grafite (Figura 2), para a realização da sinterização do composto.



Figura 2. Dispositivo de grafite antes da montagem (*esq.*) e depois da montagem (*dir.*).

Submeteu-se o conjunto a aquecimento em forno de alto vácuo (Figura 3) com rampa de aquecimento de 4 °C/min até 900 °C, carga de 70 MPa por 2 horas e resfriamento inercial.



Figura 3. Forno a vácuo, do Grupo de Materiais (LNLS) com prensa acoplada para sinterização do composto Cu-Al₂O₃.

2.2 Caracterização

Um total de 11 amostras foram obtidas e caracterizadas medindo-se o fator de compactação (porosidade), através do método de Arquimedes (densidade aparente). Medidas de microdureza, utilizando o microdurômetro Shimadzu HMV, foram realizadas antes e após ciclagem térmica simulando operações de brasagem, que consistiu em aquecimento a 4°C/min até 850°C por 10 minutos e resfriamento inercial. As medidas de microdureza foram obtidas de acordo com o esquema da

Figura 4 (20 medidas). Análises microestruturais foram realizadas utilizando Microscopia Óptica (MO), Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise por Sistema Dispersiva de Energia (EDS).

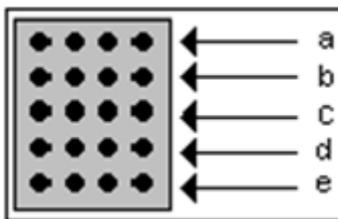


Figura 4. Esquema de medida de microdureza.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Fator de Compactação

Após a obtenção de cada amostra de compósito, realizou-se o ensaio de Arquimedes⁽¹²⁾ para medir a densidade aparente e compará-la ao cobre puro. A Tabela 1 mostra os valores de densidade aparente obtidos, bem como o fator de compactação de cada amostra obtida.

Tabela 1. Dados da densidade aparente, métrica, média das densidades e fator de compactação

Amostra	Densidade por Arquimedes [g/cm ³]	Densidade por volume [g/cm ³]	Média da densidade [g/cm ³]	Compactação [%]
1	8,57	8,57	8,57	95,7
2	8,6	7,27	7,94	88,6
3	8,62	7,96	8,3	92,5
4	8,65	7,38	8,02	89,5
5	7,59	6,71	7,15	79,8
6	8,75	8,36	8,55	95,5
7	8,74	8,25	8,5	94,8
8	8,72	8,1	8,41	93,8
9	8,34	7,03	7,69	85,8
10	8,39	7,9	8,3	92,6
11	8,25	7,53	7,89	88
Glidcop®	xxx	7,02	xxx	78,4

Maiores fatores de compactação, isto é, menor porosidade, foram encontrados nas Amostras 1 e 6. Uma amostra de Glidcop® foi medida para comparação do compósito produzido. Nota-se, ainda na Tabela 1, que todas as amostras obtidas por MMC obtiveram um fator de compactação maior.

3.2 Medidas de Microdureza (HV)

Medidas de microdureza foram realizadas na Amostra 1, no cobre puro e no Glidcop®, antes e após a ciclagem térmica. Os resultados encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de microdureza antes e após aquecimento

Antes do aquecimento			
Amostra	Carga [g]	Tempo [s]	Média de microdureza (HV)
1	200	15	99,2
Cobre puro	200	15	140,5

Após aquecimento			
Amostra	Carga [g]	Tempo [s]	Média de microdureza (HV)
1	200	15	98,1
Cobre puro	200	15	44,6

Nota-se que a variação da média de microdureza da Amostra 1 antes e depois do aquecimento foi desprezível. Enquanto que a microdureza do cobre puro caiu cerca de 70%. A não variação das medidas de microdureza na amostra de compósito, sugere que a alumina está dispersa no contorno, impedindo o crescimento dos mesmos, característica fundamental no compósito Cu-Al₂O₃.

3.3 Análises Microestruturais

A Figura 5 mostra a micrografia do cobre puro e da Amostra 1, feitas por MO, após ataque químico. A microestrutura do compósito possui grãos uniformes e baixa porosidade, típicos do cobre puro no estado normalizado.

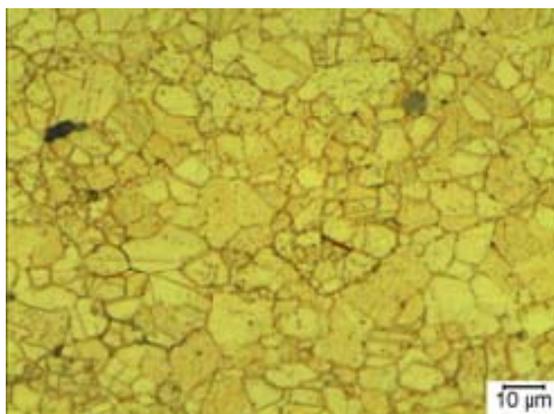


Figura 5. Micrografia por MO do compósito cobre/alumina (Amostra 1).

Análises de MEV e EDS foram realizadas na Amostra 1. Na imagem de MEV (Figura 6) observam-se os contornos de grãos do compósito, definidos. A Figura 7 mostra a análise semi quantitativa utilizando a técnica de EDS. Esta técnica evidenciou a presença dos elementos cobre e alumínio com proporções muito próximas ao que foi estabelecido na metodologia. A pequena diferença entre a composição calculada (0,3% Al₂O₃) e a encontrada na região, deve-se a possível variação de homogeneização do compósito ou a sensibilidade do equipamento.

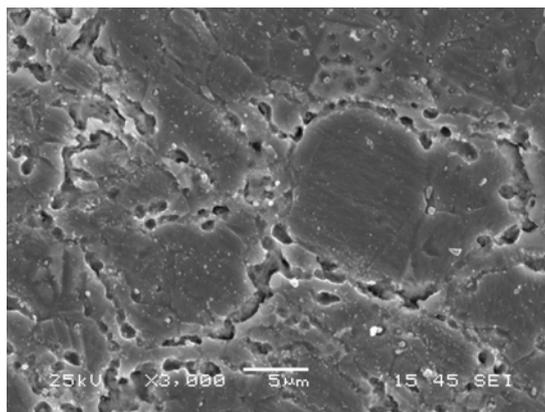
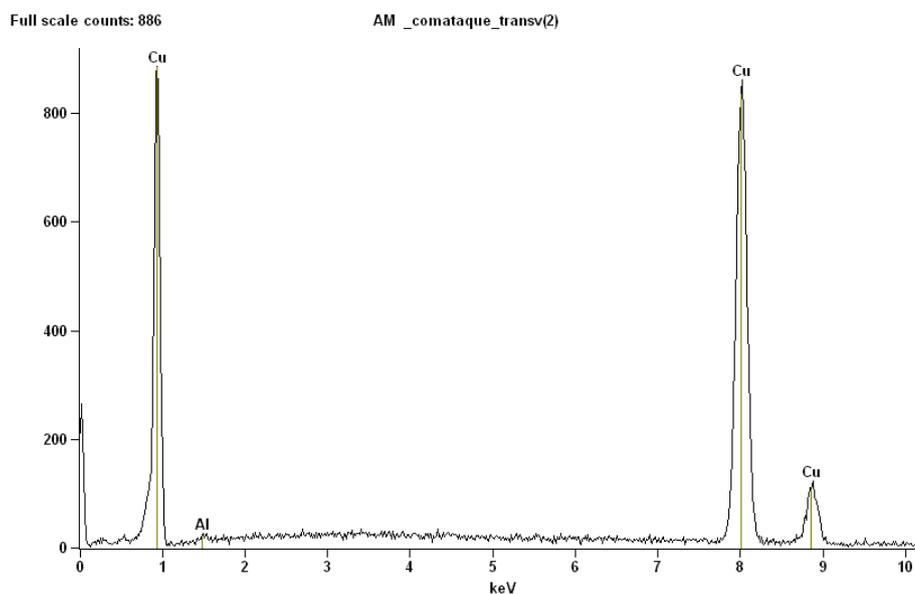


Figura 6. Imagem MEV da Amostra 1 com ataque químico.



<i>Elemento</i>	<i>Peso%</i>	<i>Atômica %</i>	<i>Composição %</i>
<i>Al</i>	0,62	1,44	0,62
<i>Cu</i>	99,38	98,56	99,38
<i>Total</i>	100,00	100,00	100,00

Figura 7. Espectro dos elementos presentes na Amostra 1 e análise semi quantitativa.

Ainda analisando a imagem obtida por MEV, espectros pontuais foram realizados ao longo do contorno de grão do compósito de modo a entender a distribuição da alumina na amostra. A Figura 8 mostra o detalhe dos pontos analisados seguido dos respectivos espectros.

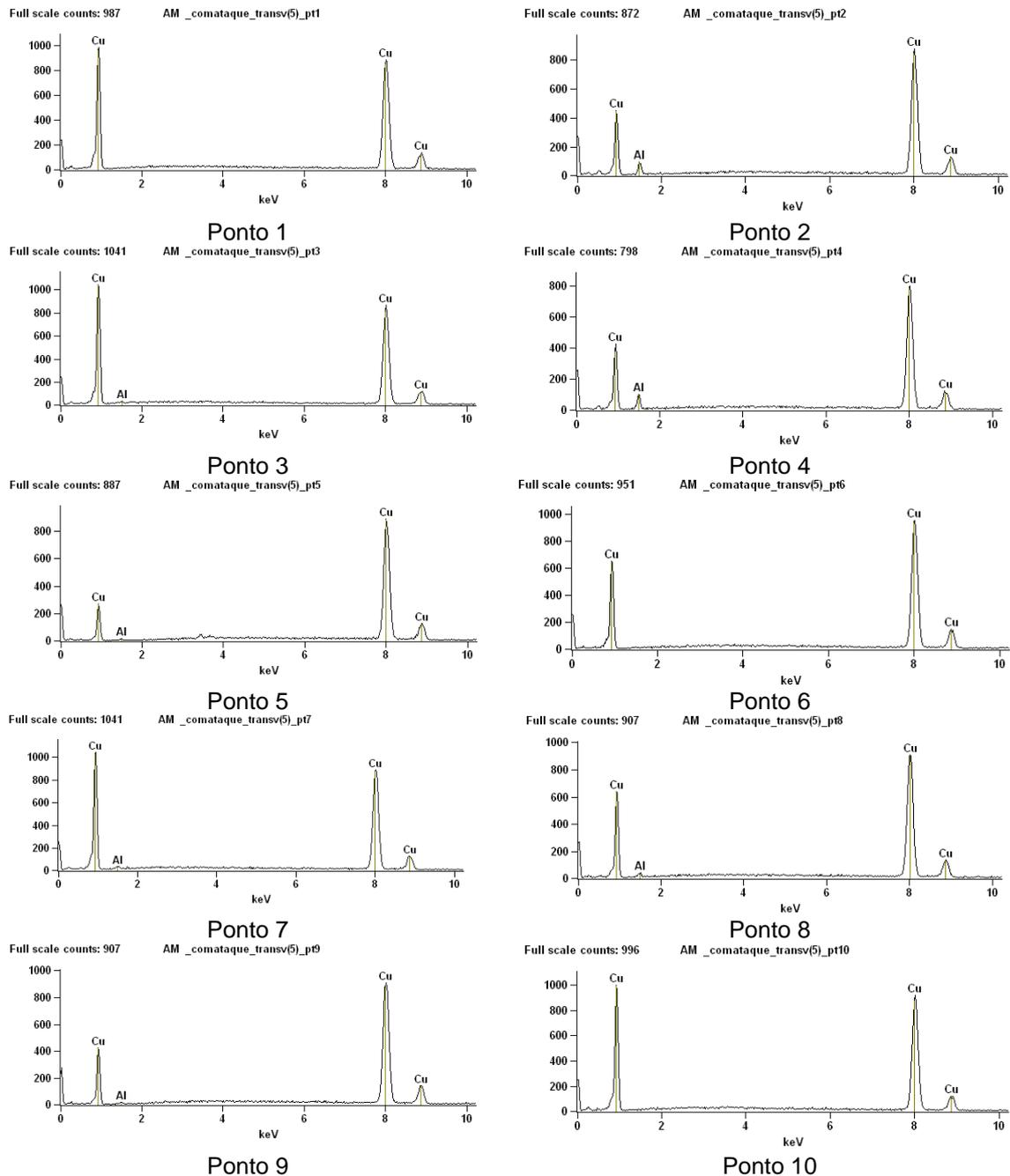
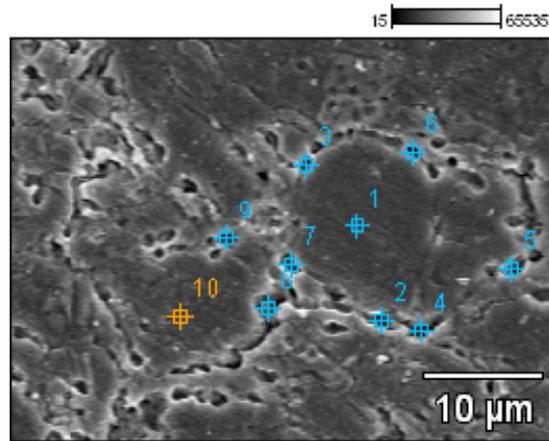


Figura 8. Espectro dos pontos individuais no compósito Cu-Al₂O₃.

Analisando os espectros da Figura 8, nota-se que todos os pontos situados ao redor do grão indicam a presença do elemento alumínio, sugerindo a presença de alumina nos contornos de grão. Já o primeiro e último pontos, localizados dentro do grão não foi identificado a presença de alumínio. O mapeamento dos elementos Cu e Al foi realizado em outra região, na mesma amostra, e, na Figura 9 tem-se a imagem MEV onde é possível observar os grãos do material, seguido do mapeamento dos elementos. Nota-se uma maior concentração de Al entre os grãos, comprovando o mesmo comportamento obtido na obtenção dos espectros. Estas análises sugerem que, durante a obtenção do compósito, a alumina permaneceu entre os grãos de cobre, conferindo ao compósito as características desejadas, entre elas, a manutenção da resistência mecânica após aquecimento.

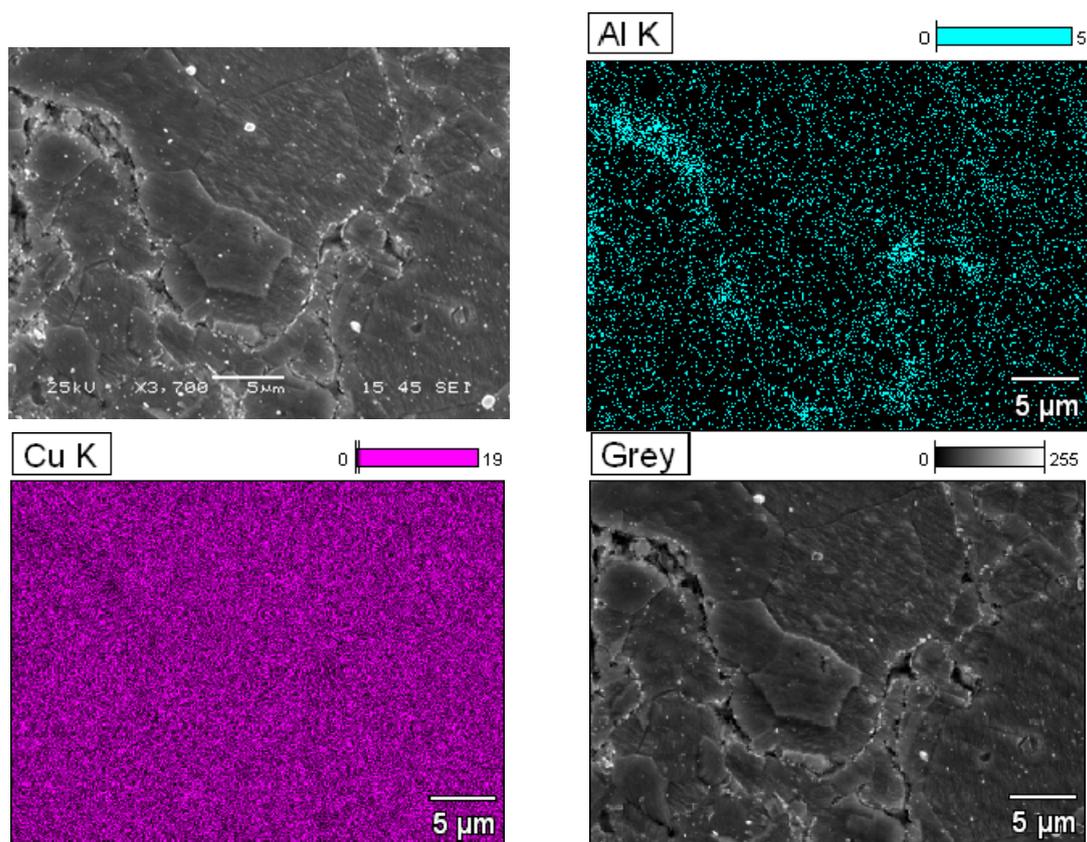


Figura 9. Imagem MEV e mapeamento (EDS) dos elementos presentes no MMC.

4 CONCLUSÕES

A caracterização do compósito obtido aponta a possibilidade da síntese de nanocompósitos Cu-Al₂O₃ através de um sistema termoquímico utilizando sais de cobre e Al(NO₃)₃. A sinterização a vácuo através de temperatura e aplicação de carga, controladas permitiu a obtenção de um compósito com baixa porosidade. Ensaio de microdureza apontaram a manutenção da propriedade após a realização da ciclagem térmica. Tal resultado sugere que a alumina presente no compósito situa-se entre os grãos de cobre, impedindo seu crescimento após ciclagem térmica. Tal evento pode ser observado nas análises de EDS cujos espectros evidenciaram a presença de alumina apenas entre os grãos de cobre.

Medidas de condutibilidade térmica e elétrica serão realizadas posteriormente, bem como análises microestruturais utilizando FEG (*Field Emission Gun*) visando a caracterização das nanopartículas de Al₂O₃.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME - LNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) pelo suporte das análises de MEV utilizando o microscópio Jeol 5900 LV.

REFERÊNCIAS

- 1 Bagnato O. R., Francisco F. R., Gabos C. B., Pardine C., Brasagem Metal/Metal e Metal/Cerâmica para Fabricação dos Guias de Onda e Monitores de Potência do LINAC do Anel no Lnl. XXVII Congresso de Aplicações de Vácuo na Ciência e na Indústria, Itatiba SP, julho 2006.
- 2 O.R.Bagnato, J.E.Valente, F.R.Francisco, Efeito da Temperatura de Brasagem na Difusão de Ag em Cu. XV CBECIMAT, Natal, RN, outubro 2002.
- 3 Yamazaki, M. and Grant, N. J. Alumina Dispersion – Strengthened Copper Nickel Alloys, Trans. Of the Metall. Society of AIME, vol. 233, Aug. 1965, 1573 –1580.
- 4 Lee, D. W., Tolochko, O. Et all, Aluminum oxide dispersion strengthened copper produced by thermo chemical process, Powder Metallurgy, 2002,vol. 45, no.3, 267 – 270.
- 5 Shehata, F., Fathy A., Abdelhameed M., Moustafa S. F. Fabrication of copper-alumina nanocomposites by mechano-chemical routes. Journal af Alloys and Compounds. 476. 2009. 300 – 305.
- 6 Tian Baohong, Liu Ping, Song Kexing, Li Yan, Liu Yong, Ren Fengzhang, _ Su Juanhua. Microstructure and properties at elevated temperature of a nano-Al₂O₃ particles dispersion-strengthened copper base composite. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING 435: 705-710 NOV 5 2006
- 7 Chen, S. Cin, and B. A.Low Activation braze joint of dispersion strengthened copper. Journal of Nuclear Materials, 225 (1995) 132 – 136.
- 8 Stephens, J. J. Romero, J. A. and Hill, C. R. Microstruct. Sci, 24, (1987) 46-51
- 9 Stephens, J. J. and Schmale, D. T. The Effect of High Temperature Braze Thermal Cycle on Properties of a Dispersion Strengthened Copper Alloy, Sandia National Lab Report, SAND87 – 1296 (1987).
- 10 Motta, M., S., Síntese por Redução In-Situ e Caracterização Microestrutural dos Nano-compósitos Cu-Al₂O₃ e Ni- Al₂O₃. Tese de Doutorado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. RJ abril/ 2003.
- 11 GlidCop Technical Information Brochure, SCM Metal Products, INC., Research Triangle park, NC, USA, 2006.
- 12 Mazali, Italo O. Determinação da Densidade de Sólidos pelo Método de Arquimedes. LQES – Laboratório de Química do Estado Sólido – Instituto de Química – UNICAMP, 2011.