

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS Cu-Al-Ag E Cu-Ni-Ag¹

Renato Pereira da Silva Junior²
Waldemar Alfredo Monteiro³
Juan Alfredo Guevara Carrió⁴

Resumo

Neste trabalho foram sintetizadas amostras de ligas metálicas ternárias com Cu-Al-Ag e Cu-Ni-Ag e ligas binárias de Cu-Ag, todas por metalurgia do pó. As ligas receberam tratamento térmico de sinterização e foram caracterizadas metalograficamente. Medidas de microdureza e resistência elétrica foram realizadas nas diferentes composições sintetizadas. As amostras de composições 80%Cu-10%Al-10%Ag e 80%Cu-10%Ni-10%Ag apresentaram respectivamente condutividades elétricas de 26,3% IACS e 55,0% IACS. As medidas de microdureza foram, respectivamente, 836,32 MPa e 517,33 MPa, representando alta resistência mecânica, o que indica um adequado tratamento térmico para estas composições. Os difratogramas de raios x das ligas sinterizadas mostram as reflexões dos componentes puros e nenhuma presença detectável de óxidos. O tamanho de grão para estas amostras encontram-se entre 15 e 25 µm.

Palavras-chaves: Liga cobre-alumínio-prata; Liga cobre-níquel-prata; Condutividade elétrica; Propriedade mecânica.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ALLOYS Cu-Al-Ag AND Cu-Ni-Ag

Abstract

In this paper were synthesized samples of metal alloys with ternary Cu-Al-Ag and Cu-Ni-Ag and binary alloys with Cu-Ag, all by powder metallurgy. The alloys were given a sintering thermal treatment and were characterized metallographically. Measurements of electrical resistance and microhardness were performed in the different compositions synthesized. The samples of compositions 80%Cu-10%Al-10%Ag and 80%Cu-10%Ni-10%Ag respectively showed the electrical conductivity of 26.3% IACS and 55.0% IACS. Microhardness measurements were, respectively, and 836.32 MPa 517.33 MPa, representing high mechanical strength, which indicates an adequate heat treatment for these compositions. The x rays powder diffraction data of all sintered samples show the reflections of the pure components and no detectable presence of oxides. The grain size for these samples is between 15 and 25 µm.

Key-words: Copper-aluminum-silver alloy; Copper-nickel-silver alloy; Electrical conductivity; Mechanical property.

¹ Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Aluno do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, SP, Brasil. renato_psj@hotmail.com

³ Físico. Professor Doutor da Escola de Engenharia da Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, SP, Brasil. tecnologia@mackenzie.br

⁴ Físico. Professor Doutor da Escola de Engenharia e Coordenador do Curso de Pós-graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, SP, Brasil. jgcarrio@mackenzie.br

1 INTRODUÇÃO

A metalurgia do pó vem ganhando espaço na indústria nos últimos 20 anos sendo uma solução economicamente viável, que possibilita uma produção mais precisa e em escala comercial. Engloba a separação dos pós metálicos, homogeneização, compactação e sinterização de elementos em diferentes matrizes, proporcionando geometria bem próxima do produto final, reduzindo significativamente os processos de acabamento, isto é possível pela rigidez da peça já em formato final.⁽¹⁾

O cobre e suas ligas são tidos como o terceiro material metálico mais utilizado no mundo, atrás apenas dos aços e do alumínio e suas ligas. Nas ligas de cobre procura-se aproveitar a excelente condutividade elétrica e térmica deste elemento, que também apresenta uma boa resistência à corrosão.⁽²⁾

Os elementos de liga são adicionados com a finalidade de melhorar principalmente a resistência mecânica do material, aumentando a precipitação de fases intermetálicas ricas no elemento em questão e gerar defeitos cristalinos que proporcionam um aumento de dureza mantendo-se a condutividade característica do cobre. O cobre de alta pureza tem sua condutividade considerada como sendo 100%, inferior apenas à condutividade da prata que, relativamente, é tida como 106%. O Alumínio tem condutividade relativa de 61%, comparada com a do cobre, e o Níquel de 25%.⁽³⁾

Neste trabalho desenvolveu-se o estudo de ligas ternárias de cobre-alumínio-prata e cobre-níquel-prata objetivando o aumento da resistência mecânica e conservação da condutividade elétrica, com a finalidade de aplicação destes materiais em contatos elétricos. O parâmetro de condutividade tido como mínimo adequado para contatos elétricos é de 30 %IACS.⁽⁴⁾

Ligas a base de cobre que endurecem por precipitação ou solução sólida melhoram as propriedades mecânicas do material, resultando em uma combinação muito atrativa de resistência mecânica e condutividade elétrica. O tratamento térmico de sinterização consiste em um aquecimento onde todo o soluto está em solução e o abaixamento da temperatura, onde ocorre a precipitação. É necessário que o endurecimento por precipitação tenha um decréscimo na solubilidade e abaixamento da temperatura. Se a solubilidade da fase responsável pelo endurecimento não for pequena a condutividade cairá muito. De acordo com a lei de Nordheim, que compete à resistividade residual de uma liga binária, aumentando-se o precipitado de soluto, aumentamos a condutividade e a resistência mecânica, devido ao aumento da fração volumétrica deste precipitado, à qual a resistividade da liga é proporcional.⁽⁵⁾

O estudo das amostras citadas foi baseado na literatura de ligas binárias de cobre e no estudo de ligas ternárias de cobre, realizados pelo grupo na Universidade Presbiteriana Mackenzie, somados às características já conhecidas da prata, do níquel e do alumínio, segundo a tabela 1.

Tabela 1: Principais características dos elementos selecionados nesta pesquisa

CARACTERÍSTICAS DOS ELEMENTOS		
Elemento	Condutividade (% IACS)	Resistência mecânica (MPa)
Cobre	100	220
Prata	106	125
Alumínio	61	55
Níquel	25	480

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais Selecionados

Os materiais utilizados neste trabalho estão descritos na Tabela 2 e são de alta pureza, garantida pelo fornecedor.

Tabela 2: Pós metálicos utilizados

	Cobre (Cu)	Prata (Ag)	Alumínio (Al)	Níquel (Ni)
Fornecedor	VETEC	VETEC	VETEC	VETEC
Nome do Produto (código)	Cobre em pó (157)	Prata em pó (1711)	Alumínio em pó (483)	Níquel em pó (326)
Peso Molecular	63,54	107,87	26,98	58,71
Pureza (%)	99	99,95	99,5	99,8

2.2 Metodologia Experimental

Foram sintetizadas as amostras descritas na Tabela 3.

Tabela 3: Composição das amostras sintetizadas

	Cobre (Cu)	Prata (Ag)	Alumínio (Al)	Níquel (Ni)
Amostra A	95 %	5%	-	-
Amostra B	90%	10%	-	-
Amostra C	80%	10%	10%	-
Amostra D	80%	10%	-	10%

As amostras foram sintetizadas a partir dos pós metálicos descritos anteriormente. Os pós foram primeiramente pesados e separados de acordo com a sua composição, totalizando 10g cada amostra, para posterior prensagem. As amostras foram submetidas à moagem reativa em almofariz de ágata e, para mistura mais homogênea, agitadas por mais 2 horas em Agitador Orbital. Antes da compactação, 50mg das Amostras A e B foram separadas para análise térmica e então as amostras foram compactadas em prensa uniaxial sob uma pressão de 40kgf/cm², obtendo-se as chamadas amostras a “verde”. Posteriormente as amostras foram sinterizadas em forno EDG 10P-S (Figura 1), forno a vácuo, com pressão estabilizada em 10⁻³ Torr, para diminuir ao máximo a presença de oxigênio no forno durante o tratamento térmico. A temperatura de sinterização utilizada foi de 800°C por 6 horas.



Figura 1: Forno EDG 10P-S.



Figura 2: Posicionamento das amostras.

Para comparação das propriedades das ligas foram analisadas as microestruturas através de difração de raios-X além de ensaio de microdureza em escala Vickers (0,2 kg) e cálculo da condutividade elétrica, através dos valores de resistência medidos em um miliohmímetro marca Agilent 4338B, com o objetivo de estudar a dependência das propriedades mecânicas e elétricas com a microestrutura obtida. Para caracterização metalográfica e microdureza as amostras foram embutidas a frio em corpos de prova de resina, lixadas com papéis de SiC de diferentes granulométricas, finalizando com o acabamento em pano úmido com pasta de diamante.

As medidas de dureza Vickers foram realizadas no microdurometro Hardness Tester 3202 (Zwick), com carga de 200g. Os dados de difração de raios x foram coletados com um difratômetro convencional Rigaku MiniFlex II com monocromador fixo. As condições experimentais foram: 30 kV, 15 mA, $35^{\circ} \leq 2\theta \leq 120^{\circ}$, radiação $\lambda_{CuK\alpha}$, fenda de divergência = 0.5° , fenda de recepção = 0.3 mm e velocidade de $2^{\circ}/\text{min}$.

As medidas de condutividade elétrica foram obtidas através do cálculo abaixo, transformando as medidas de resistência realizadas com o miliohmímetro Agilent 4338B à temperatura ambiente.

3 RESULTADOS

As micrografias das Figuras 3-6 mostram microestruturas com o comportamento de precipitação das diferentes composições. Todas as fotos foram obtidas através de microscopia óptica com aumento de 500 vezes.

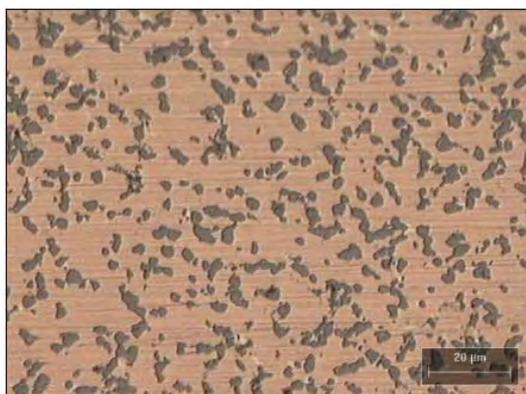


Figura 3: Composição 95%Cu-5%Ag

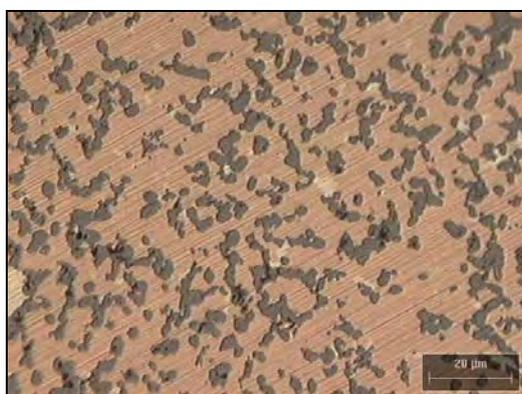


Figura 4: Composição 90%Cu-10%Ag

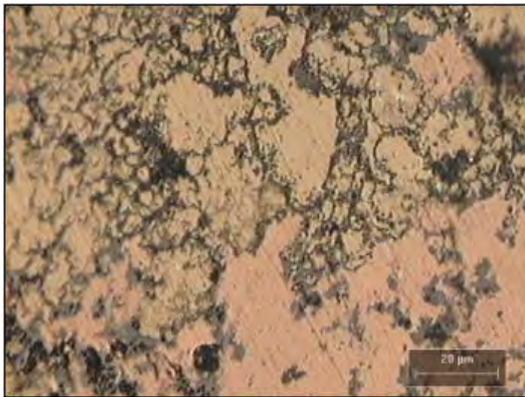


Figura 5: Composição 80%Cu-10%Al-10%Ag

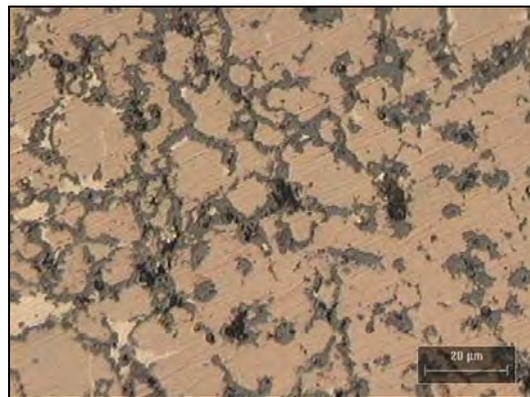


Figura 6: Composição 90%Cu-10%Ni-10%Ag

3.1 Condutividade

Devido ao formato das amostras estudadas (Figura 7) foi necessário utilizar um modelo desenvolvido em trabalhos anteriores por este grupo,⁽⁴⁾ permitindo assim o cálculo da condutividade através das medidas de resistência obtidas.

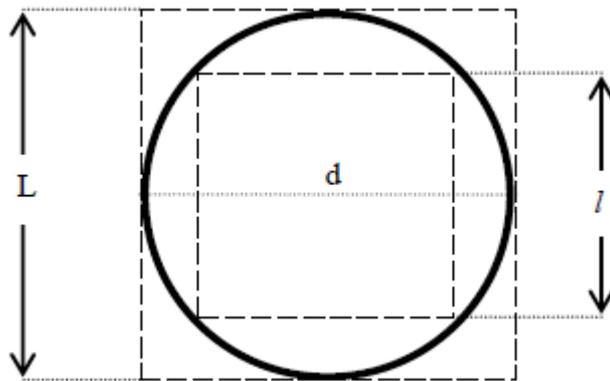


Figura 7: Diagrama utilizado para calcular o valor médio de resistividade.

$$\rho_{QC} = \frac{R \cdot A_{QC}}{L} = \frac{R \cdot Lh}{L} = Rh$$

$$\rho_{QI} = \frac{R \cdot A_{QI}}{L} = \frac{R \cdot lh}{L} = Rh$$

$$\rho_{\text{méd}} = \frac{\rho_{QC} + \rho_{QI}}{2} = \frac{Rh + Rh}{2} = \frac{2Rh}{2} = Rh$$

Portanto, $\rho = Rh$ e $\sigma_{\text{IACS}} (\% \text{IACS}) = [(1,72 \times 10^{-5} \times (1/\rho))/5,78] \% \text{IACS}$

Sendo:

σ = condutividade do material;

ρ = resistividade;

R = resistência;

h = espessura.

Os resultados de resistividade e condutividade são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados de condutividade.

Composição Química	Resistividade ($10^{-8} \Omega m$)	Condutividade (%IACS)
95%Cu - 5%Ag	6,27	47,4
90%Cu-10%Ag	3,59	82,9
80%Cu-10%Ag-10%Al	11,4	26,3
80%Cu-10%Ag-10%Ni	5,41	55,0

3.2 Análise de Microdureza

Para a realização das medidas de microdureza foi utilizado o microdurômetro Hardness Tester 3202 – Zwick (Figura 8).



Figura 8: Microdurômetro Hardness Tester 3202 (Zwick).

Aplicada uma carga de 200g no ensaio foram observadas as impressões mostradas nas Figuras 9 a 12.



Figura 9: Composição 95%Cu-5%Ag (200x)

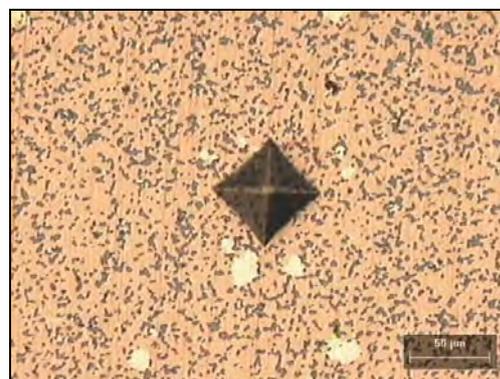


Figura 10: Composição 90%Cu-10%Ag (200x)



Figura 11: Composição 80%Cu-10%Al-10%Ag



Figura 12: Composição 80%Cu-10%Ni-10%Ag

Os valores de resistência mecânica foram obtidos para as amostras estudadas (Tabela 5), através das medidas de microdureza.

Tabela 5: Resultados de resistência mecânica

Composição Química	Microdureza Vickers (0,2 kg)	Resistência Mecânica (MPa)
95%Cu - 5%Ag	64,52	632,77
90%Cu-10%Ag	81,43	798,58
80%Cu-10%Ag-10%Al	85,28	836,32
80%Cu-10%Ag-10%Ni	51,23	517,93

3.3 Análise por Difração de Raios X

Os difratogramas coletados das amostras sinterizadas são mostrados nas Figuras 13 a 16.

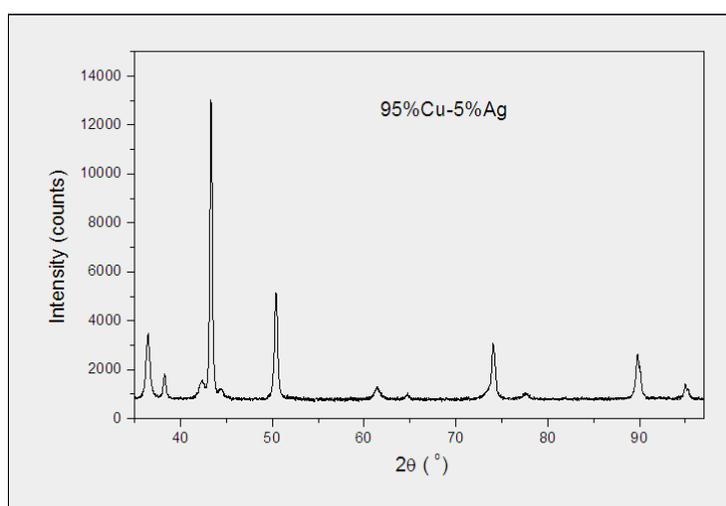


Figura 13: Difratograma da amostra de composição 95%Cu-5%Ag.

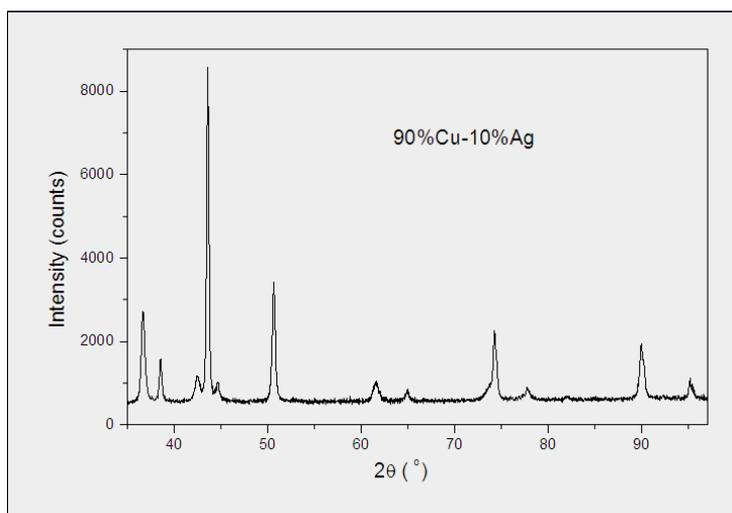


Figura 14: Difratoograma da amostra de composição 90%Cu-10%Ag.

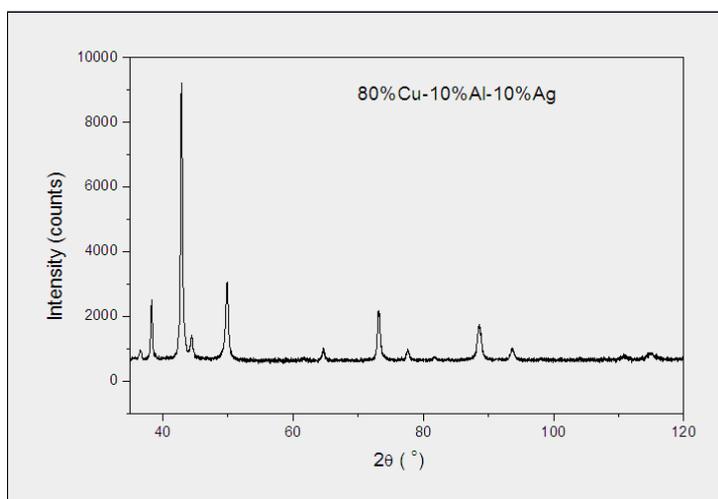


Figura 15: Difratoograma da amostra de composição 80%Cu-10%Al-10%Ag.

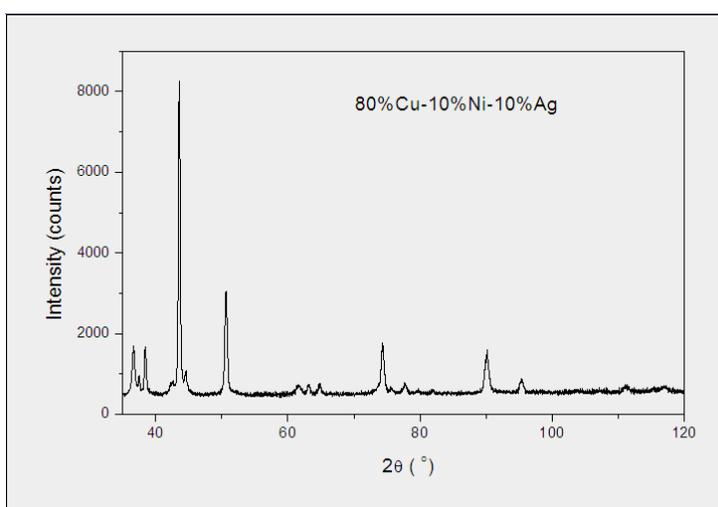


Figura 16: Difratoograma da amostra de composição 80%Cu-10%Ni-10%Ag.

3.4 Análise Térmica

Foram realizadas análises termogravimétricas (TG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em um equipamento NETZSCH modelo STA409C. Os resultados são mostrados nas Figuras 17 e 18.

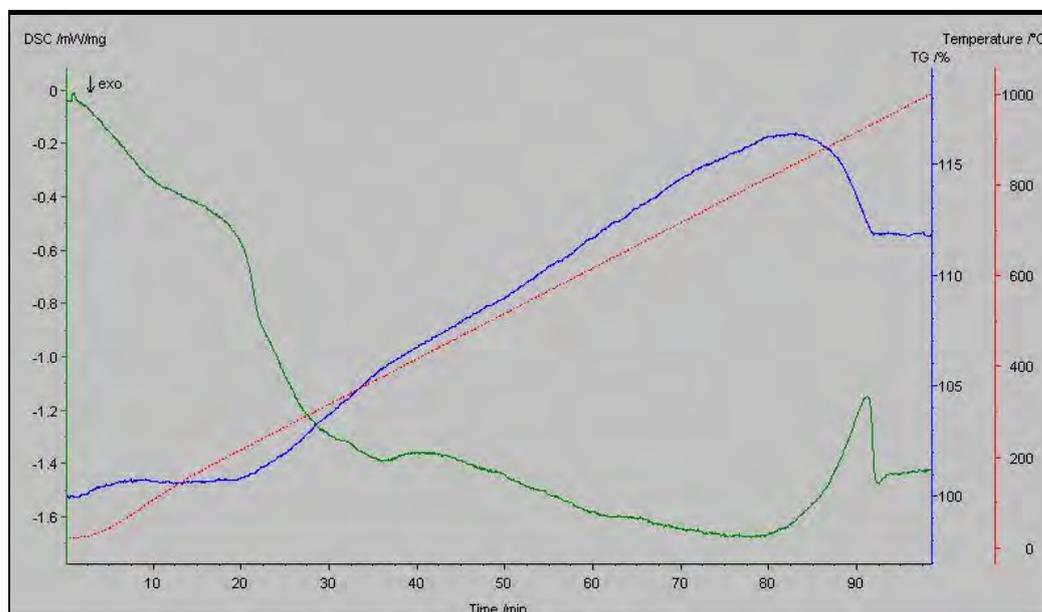


Figura 17: Resultado da análise para a composição 95%Cu-5%Ag

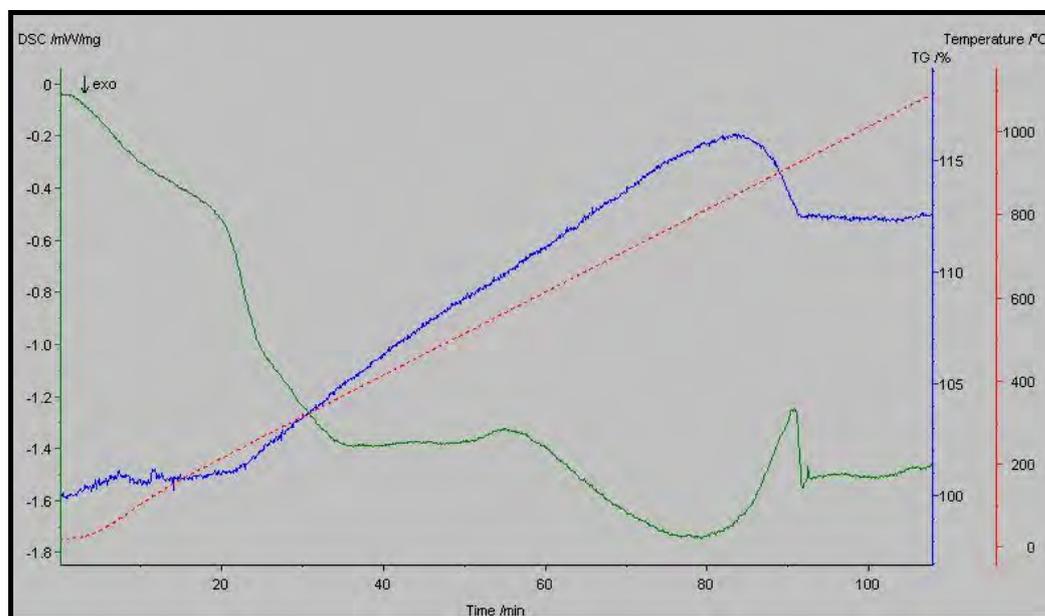


Figura 18: Resultado da análise para a composição 90%Cu-10%Ag

4 DISCUSSÃO

Nas micrografias observamos uma homogeneidade na distribuição de fases das amostras de composição 95%Cu-5%Ag e 90%Cu-10%Ag, enquanto que na amostra 80%Cu-10%Al-10%Ag observou-se a formação de porosidade que impactou na condutividade desta liga. As medidas de Microdureza realizadas nas amostras não tiveram uma variação significativa o que nos permitiu determinar a resistência

mecânica de todas as ligas. Através das medidas de resistência obtidas, foi realizada a conversão em condutividade elétrica das amostras, utilizando o método apresentado. Com exceção da amostra 80%Cu-10%Al-10%Ag, que apresentou uma condutividade de 26,3 %IACS, os resultados foram favoráveis para a aplicação de contatos elétricos, representando uma condutividade acima de 30 %IACS. Nos difratogramas das quatro amostras aparecem as reflexões de Bragg mais intensas correspondentes aos componentes puros das ligas e sem presença detectável de óxidos. Este resultado concorda com o esperado para a sinterização no vácuo à temperatura de 800 °C e as condições de usadas, pois as análises termogravimétrica (TG) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostra um processo de oxidação constante na presença de ar e uma primeira reação só a partir de aproximadamente 900 °C. Uma primeira análise dos perfis e da largura a meia altura dos picos de difração indica que não há efeitos significativos de alargamento por tensões residuais ou tamanho de cristalito.

5 CONCLUSÃO

Em nenhuma das amostras foi detectada a presença de compostos intermetálicos ou óxidos. As ligas binárias Cu-Ag, nas diferentes composições, apresentaram resultados muito interessantes para aplicação em contatos elétricos, especialmente para a liga 90%Cu-10%Ag, com condutividade de 82,9 %IACS e resistência mecânica de 798,58 MPa. As ligas ternárias apresentaram resultados significativos que indicam a necessidade de melhorias nas etapas do processo de metalurgia do pó aplicadas, a fim de obter maior condutividade e resistência mecânica. Em caráter geral uma etapa de homogeneização pós-sinterização, em temperatura inferior, impactaria principalmente na porosidade observada na liga 80%Cu-10%Al-10%Ag, porosidade esta que possivelmente é a responsável pela baixa condutividade desta liga.

Agradecimentos

À Universidade Presbiteriana Mackenzie pelo apoio ao projeto, disponibilização de infraestrutura, equipamentos e materiais utilizados. Ao Fundo Mackenzie de Pesquisa (Mackpesquisa) e ao CNPq pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

Aos Professores orientadores Dr. Waldemar Alfredo Monteiro e Dr. Juan Alfredo Guevara Carrió, pela compreensão, paciência e dedicação em orientar este trabalho. Ao Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, por disponibilizar o forno de sinterização a Vácuo, bem como ao MSc Luis Carlos Elias da Silva do laboratório de Metalurgia do Pó.

À Trateme – Tratamento Térmico de Metais, em especial ao responsável da Qualidade Sr. Luiz Carlos Ceratti por disponibilizar seu laboratório para as medidas de microdureza, bem como ao analista de laboratório Sr. Francisco de Souza Lima, pelo apoio e disposição em auxiliar nas medições.

Aos demais técnicos dos laboratórios da Universidade Presbiteriana Mackenzie, por todo o apoio, dedicação e competência nas atividades realizadas para este trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 KAYSSER, W. A. **Solid State Sintering. *The Institute of Metals Series on Powder Metallurgy - an overview.*** p. 45-53. Londres, 1991.
- 2 BUTTS, A. **Copper, the Science and Technology of the Metal, its Alloys and Compounds.** New York: ed. Reinhold Publishing Corporation, 1954
- 3 Gomes, M. R.; Bresciani Filho, E. **Propriedades e Usos de Metais Não-ferrosos.** São Paulo: ed. ABM, 1987
- 4 CARVALHAL, M. A. **Obtenção e caracterização de ligas de Cu-Ni-Cr de alta condutividade elétrica e alta resistência mecânica.** São Paulo: Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, 2011.
- 5 NORDHEIM, V. L. **Zur elektronen Theorie der Metalle II.** Ann. Phys. p.642., 1931.