

## RELATÓRIO TÉCNICO-CIENTÍFICO

### **Projeto: Desenvolvimento e caracterização estrutural de ligas metálicas por metalurgia do pó visando alta condutividade elétrica**

**Professor Pesquisador Líder:** Juan Alfredo Guevara Carrió

Professores participantes do projeto: Waldemar Alfredo Monteiro Terezinha Jocelen Masson

Alunos participantes do projeto: Marcelo Almeida Carvalhal, Fernando Mantovani Kondo, Iara Merschmann Marques, Claudia Rodrigues da Silveira, Guilherme Félix e Silva, Anderson Kenji Okazaki, Maysa Mayumi Takata

#### **Introdução**

Características micro-estruturais tais com tipo, tamanho, forma e distribuição regular dos precipitados são determinantes na resistência mecânica de ligas metálicas. Esta distribuição também é fundamental para manter uma alta condutividade elétrica no caso das ligas de cobre. Na literatura é bem conhecido o fato de que, em soluções sólidas, a resistividade de metais e ligas é fortemente influenciada pelos deslocamentos atômicos, vacâncias e defeitos intersticiais [1-16].

Em aplicações tecnológicas são acrescentados elementos de liga ao cobre com o propósito de modificar suas propriedades mecânicas. Simultaneamente, tenta-se manter a alta condutividade elétrica e térmica características do cobre, assim como sua resistência à corrosão [14-20].

Produtos baseados em ligas de cobre tais como filtros de material poroso, equipamentos elétricos de fricção, contatos e peças estruturais podem ser produzidos através do processo de metalurgia do pó (MP). A MP possui diversas vantagens, entre elas, de permitir a obtenção de estruturas homogêneas de grão fino, peças de diferentes morfologias com alta precisão dimensional e alta qualidade superficial [1-13]. Estas vantagens conduzem a uma redução ou eliminação de processo de maquinado e à diminuição das perdas em resíduos.

Como uma continuação de trabalhos anteriores deste grupo de pesquisa, a escolha das ligas está relacionada aos estudos realizados anteriormente em ligas ternárias à base de cobre níquel similares as escolhidas [18-25]. Neste trabalho foram produzidas e caracterizadas ligas de Cu-Ni-Al, Cu-Ni-Sn, Cu-Ni-Cr com diferentes composições, assim

como compósitos de Cu-Ni-Ag/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para aumentarmos a resistência mecânica, ductilidade e conformabilidade mantendo boa condutividade elétrica destas ligas, têm sido utilizados tratamentos termomecânicos bem como variações na composição química.

### Parte experimental

Pós metálicos de alta pureza foram misturados em proporções pré determinadas de massa, utilizando uma balança analítica SARTORIUS e uma mesa agitadora ORBITAL. Previamente havia sido realizada uma análise da distribuição e de tamanhos de partículas com um equipamento N4 PLUS. A compactação das misturas foi realizada a frio por prensagem uniaxial em prensa hidráulica, utilizando-se matriz cilíndrica e aplicando uma pressão de 1 MPa. Este processo foi realizado no Laboratório de cerâmicos do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

As amostras compactadas foram submetidas a sinterização em um forno Carbolite do CCTM/IPEN utilizando uma pressão de 10<sup>-3</sup> Torr e diferentes taxas de aumento de temperatura, assim como diferentes temperaturas finais estabilizadas. Com uma parte das amostras sinterizadas foi realizado um processo de homogeneização e têmpera, com o material lacrado em tubos de vidro pirex sob vácuo, no CCTM/IPEN. Todas as amostras foram cortadas em forma de cilindros menores ou de placas retangulares, utilizando uma cortadora de precisão modelo ISOMET 2000 no CCTM/IPEN.

Para a caracterização micro-estrutural por microscopia óptica as amostras passaram por diversas etapas: embutimento metalográfico em resina epóxi a frio, lixamentos (lixas de SiC com granulometria 400, 600, 800, 1000 e 1200) e polimentos com panos especiais empregando pastas adequadas a base de diamante, ou a base de alumina. A microdureza das amostras polidas foram medidas em equipamento de dureza Vickers (HXD 1000TM – PANTEC, carga de 0,1kg). A microestrutura de amostras após ataque químico (cloreto férrico) foi observada por microscopia óptica. As condições mais importantes estão apresentadas na Tabela 1

Tabela 1 – Parâmetros de sinterização das ligas ternárias a base de cobre – níquel

Condição	Pre-mistura		
Pressão de compactação a frio	1000 kPa		
Composição Química (% em peso)	Cu-0,5%Ni-0,5%Al; Cu-1%Ni-0,5%Al; Cu-1%Ni-1%Al; Cu-3%Ni-3%Al; Cu-4%Ni-4%Al; Cu-0,5%Ni-0,5%Sn; Cu-1%Ni-0,5%Sn; Cu-1%Ni-1%Sn; Cu-3%Ni-3%Sn; Cu-5%Ni-5%Sn; Cu-0,5%Ni-0,5%Cr; Cu-1%Ni-0,5%Cr; Cu-1%Ni-1%Cr; Cu-1,5%Ni-0,5%Cr		
Dimensão da amostra cilíndrica	Diâmetro ( $\phi$ ) = 10,2x10 <sup>-3</sup> m e Altura (h) = 14,8x10 <sup>-3</sup> m		
Massa da amostra	6,5 10 <sup>-3</sup> kg		
Temperatura de sinterização e condições	T <sub>s</sub>	Condição	Pressão de vácuo
	923K -	Sinterização	1,33x10 <sup>-2</sup> N / m <sup>2</sup>

específicas	1073K	por Estado Sólido	( $1,33 \times 10^{-7}$ bar)
Tempo de sinterização	1,2x10 <sup>3</sup> s a 5,4x10 <sup>3</sup> s		
Tempo de Homogeneização	3,6x10 <sup>3</sup> s a 172,8x10 <sup>3</sup> s		

Compósitos metal-cerâmicos de massa 10g e diferentes composições (Tabela 2) foram preparados e compactados nas mesmas condições descritas acima, utilizando uma matriz cilíndrica de 20 mm de diâmetro.

Tabela 2: Composições dos compósitos metal-cerâmicos.

Cu 95% - Y2O3 5%	Cu 90% - Ni 5% - Y2O3 5%	Cu 90% - Ni 5% - Ag 3% - Y2O3 2%
Cu 90% - Y2O3 10%	Cu 90% - Ni 7% - Y2O3 3%	Cu 90% - Ni 5% - Ag 2% - Y2O3 3%
	Cu 90% - Ni 3% - Y2O3 7%	Cu 85% - Ni 5% - Ag 5% - Y2O3 5%

Algumas composições foram escolhidas para medidas de condutividade elétrica, as quais foram realizadas usando um milliohmímetro Agilent 4338B. O comportamento da resistência a baixas temperaturas de amostras de Cu-Ni-Al foi estudado usando nitrogênio líquido. Os dados de difração de raios x foram coletados com um difratômetro convencional Rigaku MultiFlex com monocromador fixo. As condições experimentais foram: 40 kV, 20 mA,  $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ ,  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ ,  $\lambda_{CuK\alpha}$ , fenda de divergência =  $0.5^\circ$ , fenda de recepção = 0.3 mm e tempo de contagem 5 s. Com amostras de Cu-Ni-Al e Cu-Ni-Cr foram coletados dados de difração de raios x usando radiação síncrotron de 10 keV na linha de luz XRD2 do LNLs.

## Resultados e discussão

Os dados principais obtidos com as amostras das ligas ternárias de cobre-níquel são apresentados na Tabela 3 com relação à mistura, compactação, sinterização, tratamentos térmicos de homogeneização e também os valores obtidos de dureza e condutividade elétrica. Para duas amostras da composição Cu-1%Ni-0,5%Cr foram obtidas uma alta microdureza, entre 90 e 1000 MPa e condutividade elétricas maiores que 60 %IACS.

Tabela 3: resultados obtidos para as ligas de Cu-Ni-Sn, Cu-Ni-Al e Cu-Ni-Cr.

Ligas ternárias composição química	Sinterização		Homogeneização		Resistência Mecânica	Condutividade e Elétrica
	T(K)	tempo (10 <sup>3</sup> s)	T(K)	tempo (10 <sup>3</sup> s)	(MPa)	(% IACS)
Cu-0,5%Ni-0,5%Sn	948	9,9	773	172,8	310	52
Cu-1%Ni-1%Sn	973	5,4	773	32,4	540	37
Cu-1%Ni-0,5%Sn	948	9,9	--	--	308	38
Cu-1%Ni-0,5%Sn	973	14,4	--	--	300	34
Cu-0,5%Ni-0,5%Cr	1053	5,4	773	32,4	330	32
Cu-1%Ni-0,5%Cr	1053	5,4	--	--	460	33
Cu-1%Ni-0,5%Cr	923	5,4	773	32,4	460	65
Cu-1%Ni-1%Cr	1073	5,4	773	172,8	400	37
Cu-1,5%Ni-0,5%Cr	1053	5,4	773	32,4	370	35
Cu-1%Ni-0,5%Al	1053	5,4	--	--	420	30
Cu-1%Ni-0,5%Al	1053	5,4	773	21,6	280	35
Cu-1%Ni-1%Al	1053	5,4	--	--	240	29
Cu-1%Ni-1%Al	1053	5,4	773	32,4	370	30
Cu-5%Ni-5%Al	1053	5,4	773	21,6	400	28

As Figuras 1 a 5 apresentam as microestruturas típicas observadas por microscopia óptica nas diversas ligas ternárias à base de cobre-níquel estudadas. Presenças de grãos finos, mas com inadequada porosidade e segundas fases indicam que tratamentos térmicos posteriores serão necessárias para sobrepor essa situação e também investigações já iniciadas com técnicas micro-estruturais por microscopia eletrônica (MEV e MET) para identificar a presença de segundas fases das ligas estudadas, visando obter as melhores condições para aplicações elétricas e mecânicas usando processamento por metalurgia do pó.

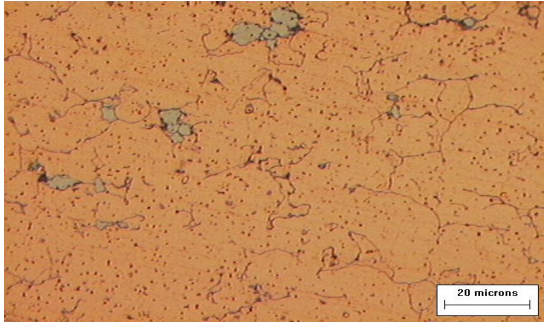


Fig.1 Liga Cu-1%Ni-0,5%Sn, compactada a frio; sinterizada a 923K por 1200s (Micrografia óptica).

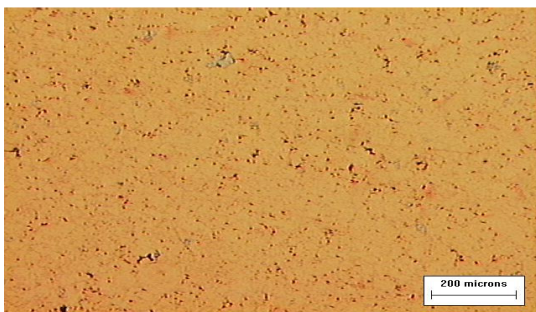


Fig.2 Liga Cu-1%Ni-1%Sn, compactada a frio; sinterizada a 923K por 5400s (Micrografia óptica)

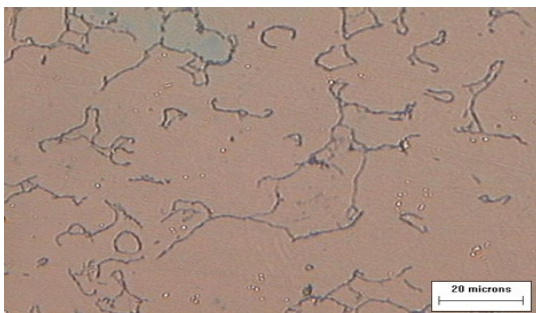


Fig.3 Liga Cu-1.0%Ni-0.5%Cr, compactada a frio; sinterizada a 1053K por 5.400s; homogeneizada a 773K por 21600 s (Micrografia óptica).



Fig.4 Liga Cu-1.0%Ni-0,5%Cr, compactada a frio; sinterizada a 1073K por 5.400s; homogeneizada a 773K por 172.800s (Micrografia óptica).



Fig.5 Liga Cu-1%Ni-0,5%Al, compactada a frio; sinterizada a 1053K por 5400s (Micrografia óptica).

No caso das amostras de compósitos metal-cerâmicos com diferentes composições de Cu-Ni-Ag/  $Y_2O_3$  observou-se, como resultado preliminar, que todas as composições a verde apresentam uma alta resistência mecânica.

A análise estrutural pelo Método de Rietveld de algumas das amostras indica que as quantidades de dopantes utilizadas (elementos de liga) não distorcem a estrutura da matriz de cobre significativamente. Os refinamentos dos parâmetros não estruturais indicam um leve efeito dos tratamentos termo-mecânicos na micro-estrutura. A orientação preferencial pode ser um fator importante a considerar em alguns casos, devido aos processos termomecânicos. Os resultados detalhados de alguns dos refinamentos já foram publicados e outros se encontram em processo de publicação.

## Conclusões

As etapas de processamento nas ligas ternárias a base de cobre-níquel realizadas até agora corroboram convenientes valores de resistência mecânica de até 540 MPa e condutividade elétrica de até 65% IACS e que indicam um bom emprego com aplicabilidade dessas ligas utilizando-se processamento por metalurgia do pó em vez de metalurgia convencional (fundição).

A possibilidade de se considerar e construir estruturas homogêneas de grãos finos, a habilidade de se produzir peças com acabamento de superfície superior e a habilidade de conformar formatos complexos com tolerâncias dimensionais seguras induzem essa aplicação metalúrgica.

## Referencias

1. J. CRANE AND J. WINTER, Copper: Properties and alloying, Encyclopedia of Materials Science and Engineering, vol 2, Ed. MB Bewer, Pergamon Press and the MIT Press 1986, p. 848 – 855.
2. P. W. TAUBENBLAT, Copper Selection of high conductivity alloys, Encyclopedia of Materials Science and Engineering, vol 2, Ed. MB Bewer, Pergamon Press and the MIT Press 1986, p. 863-866.
3. ASM Specialty Handbook: Copper and Copper Alloys, Metal, chapter 1, section 1, ASM International, 2001.
4. C. R. BROOKS, "Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys", ed. ASM, Metals Park, 1988, chapter 8.
5. A. BUTTS, "Copper, the Science and Technology of the Metal, its Alloys and Compounds", ed. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954, 3th printing 1960.
6. G. GOSH, J. KIYAKE and D M. E. FINE, JOM, March (1997), p. 56-60
7. A. ROTEM, D. SHECHTMAN, AND A. ROSEN, Metall. Trans. A .1988, vol. 19A, p. 2279-2285.
8. D. Steiner, R. Beddoe, V. Gerold, G. Kostorz and R. Schmelczler, Scripta Metall., 1983, vol. 17, p. 733-36
9. A. GUHA, ,” Development of a high-strength, high-conductivity Cu-Ni-Be Alloy, high conductivity Copper and Aluminum Alloys, eds. E. Ling and P. Taubenblat W., TMS – AIME Publ. 1984, p. 133-145.
10. Y. SAKAI, K. INOUE, AND H. MAEDA, Acta Metall. Mater. 43 (1995), p. 1517.
11. W. A. MONTEIRO, Proceedings of IX CBECIMAT, Águas de São Pedro /SP, dez.90, p. 546-549.
12. W. A. MONTEIRO, M. A. G. SILVEIRA E O. JÚLIO Jr, Metalurgia & Materiais, v. 51, may 95, p. 440-444.
13. W. A. MONTEIRO, F. COSANDEY AND P. BANDARU, The Effect Of Thermomechanical Treatment On The Microstructure Of A Cu-Ni-Be Alloy, Proceedings of THERMEC'97, Wollongong, Australia, July 1997.
14. W. A. STADTLER, Production of Metallurgy Parts ASTM, Powder Metallurgy, Ohio, p.449-463, 1989.
15. GHADIRI M., FARHADPOUR, F.A., CLIFT R., SEVILLE, J. P. K. Particle characterization size and morphology, The Institute of Metals Series on Powder Metallurgy - An Overview. London, p.56-75, 1991.

16. THE INSTITUTE OF METALS, Powder metallurgy - An overview. 1. Ed. The Institute of Metals Series on Powder Metallurgy, London, Great Britain, 1991.
17. W. A. KAYSER Solid State Sintering. The Institute of Metals Series on Powder Metallurgy - an overview. London, p45-53, 1991.
18. F. THÜMLER ,& R. OBERACKER, Introduction to Powder Metallurgy, The Institute of Materials, 1993, ISBN 0-901716-26-X)
19. A.C. LARSON, R.B. VON DREELE, Los Alamos National Laboratory. Los Alamos, EUA. Copyright, 1985–2000, The Regents of the University of California, 2001.
20. W. A. MONTEIRO, F. COSANDEY, P. BANDARU, The effect of thermomechanical treatment on the microstructure of a Ni-Cu-Be alloy, THERMEC`97, Australia, 1997.