UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS Nb-20%Cu OBTIDOS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E SINTERIZADOS POR FASE LÍQUIDA

M.Sc. Gilberto Melchiors

Orientador:
Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes

Co-orientador:
Prof. Dr. Franciné Alves da Costa

Dissertação Nº 73 PPgCEM

Janeiro de 2011
Natal - RN

Gilberto Melchiors

CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS Nb-20%Cu OBTIDOS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E SINTERIZADOS POR FASE LÍQUIDA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFRN como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, sob orientação do Professor Dr. Uílame Umbelino Gomes.

Orientador: Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes

Co-Orientador: Prof. Dr. Franciné Alves da Costa

DECLARAÇÃO

Declaramos, para os devidos fins, que o aluno **GILBERTO MELCHIORS** foi aprovado(a) na DEFESA de DISSERTAÇÃO em PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS do Curso de MESTRADO, no dia 31/01/2011, no(a) Auditório do CCET, UFRN, cuja banca examinadora fora constituída pelos professores:

Doutor (a) UILAME UMBELINO GOMES
(Presidente)
Doutor (a) FRANCINE ALVES DA COSTA
(Externo ao Programa)
Doutor (a) ANGELUS GIUSEPPE PEREIRA DA SILVA
(Externo à Instituição)
Doutor (a) ARIADNE DE SOUZA SILVA
(Externo à Instituição)

A sua DISSERTAÇÃO intitulou-se:

CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS Nb-20%Cu OBTIDOS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E SINTERIZADOS POR FASE LÍQUIDA

Natal, 25 de Março de 2011.

Carlos Alberto Paixoto Mat. Siape: 1300987
Vice-Coordenador do PPGCEM

COORDENADOR(A) PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

SIGAA | Copyright © 2006-2011 - Superintendência de Informática - UFRN - (84) 3215-3148 - sistemas1b.info.ufrn.br

À minha mãe Yvone.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Uílame Umbelino Gomes pela orientação e, principalmente, pela oportunidade que me foi dada de realizar este trabalho.

Ao Professor Dr. Franciné Alves da Costa pelo tempo dedicado com a orientação durante estes anos.

Aos colegas, pela amizade, companheirismo, apoio e parceria, entre eles, Caio Vinícius Rodrigues Barbosa, Cláwsio Rogério Cruz, Eduardo Galvão Ramalho, Indira Aritana Fernandes de Medeiros, José Ferreira da Silva Júnior, Murillo Menna Barreto de Mello Júnior, Priscylla Cinthya Alves Gondim, Samuel Nogueira Cerniak e Werson Magno de Carvalho.

Ao NEPGN – UFRN onde foram realizadas as caracterizações de DRX e MEV.

Ao PPGCEM e às pessoas que trabalham e trabalharam para o Programa, por todo o apoio durante este período.

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pela disposição das estruturas material e de Recursos Humanos, necessárias ao desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO **15**

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **18**

O NIÓBIO 18
O COBRE 19
MATERIAIS COMPÓSITOS 20
CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS 21
MISTURA E HOMOGENEIZAÇÃO DOS PÓS 21
OBTENÇÃO DAS PARTÍCULAS COMPÓSITAS POR MAE 22
MECANISMOS DE OBTENÇÃO DE PÓS COMPÓSITOS POR MAE 23
Mecanismo de Deformação de Componentes Dúctil-Frágil *24*
AUMENTO DE SOLUBILIDADE SÓLIDA NOS SISTEMAS IMISCÍVEIS 24
AMORFIZAÇÃO DE MATERIAIS EM ESTADO SÓLIDO 25
SISTEMAS IMISCÍVEIS PROCESSADOS POR MAE 26
COMPACTAÇÃO DOS PÓS 28
SINTERIZAÇÃO 29
Sinterização por Fase Sólida *30*
Sinterização por Fase Líquida *31*
CONSOLIDAÇÃO DO SISTEMA NB-CU 32

MATERIAIS E MÉTODOS **36**

MATÉRIAS-PRIMAS 36
Pó de Nióbio - Nb *37*
Pó de Cobre Atomizado - Cu *38*
PREPARAÇÃO DOS PÓS COMPÓSITOS DE NB-20%CU 39
Mistura dos Pós de Nb e Cu *40*
Moagem de Alta Energia *40*
TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS 41
Distribuição do Tamanho de Partículas *41*
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) *42*
Difração de Raios-X (DRX) *42*
COMPACTAÇÃO DOS PÓS 43
MEDIDAS DE DENSIDADE E DENSIFICAÇÃO 44
SINTERIZAÇÃO EM FORNO RESISTIVO À VÁCUO 44
MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA 45
MEDIDAS DE MICRODUREZA 46

RESULTADOS E DISCUSSÃO **48**

PARTE 1: EFEITOS DA MAE NA FORMAÇÃO DAS PARTÍCULAS COMPÓSITAS NB-20%CU 48
Efeito da MAE no Tamanho de Partículas *48*
Influência da MAE na Morfologia das Partículas *50*
Influência da MAE na Formação das Partículas Compósitas *52*
Efeitos da MAE na Estrutura Cristalina das Fases Nb e Cu *53*

Efeitos da MAE no Tamanho de Cristalito e na Microdeformação da Rede das Fases Nb e Cu 54
PARTE 2: AVALIAÇÃO DAS DENSIDADES E DENSIFICAÇÃO 56
Influência do Tempo de Moagem e da Pressão de Compactação na Densidade das Amostras *56*
Avaliação da Densificação *58*
PARTE 3: ANÁLISE DAS MICROESTRUTURAS DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS 59
Microestruturas das Amostras *59*
Microestruturas na Periferia das Amostras *64*
Imagens da Interface Entre as Partículas Compósitas *67*
PARTE 4: AVALIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DAS AMOSTRAS 68
Influência da Pressão de Compactação e do Tempo de Moagem na Condutividade Elétrica das Amostras *68*
Influência da Densidade na Condutividade Elétrica das Amostras *69*
PARTE 5: AVALIAÇÃO DA MICRODUREZA DAS AMOSTRAS 70
Influência do Tempo de Moagem na Microdureza *70*
Influência da Densidade na Microdureza *71*
Correlação entre a Microdureza e a Condutividade Elétrica *72*
CONCLUSÕES E SUGESTÕES **75**
CONCLUSÕES – PÓS COMPÓSITOS NB-20%CU 75
CONCLUSÕES – AMOSTRAS SINTERIZADAS 75
SUGESTÕES 76
REFERÊNCIAS **77**

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagrama de fases do sistema Nb-Cu (adaptado de BAKER, 1992 28
Figura 2.2 - Esquema representativo dos estágios de sinterização por fase sólida 31
Figura 2.3 – Esquema representativo dos estágios de sinterização por fase líquida 32
Figura 2.4 – Comportamento da microestrutura do compósito W-Cu produzido por MAE durante a sinterização (KIM et al., 1998) 34
Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental usado na síntese e sinterização do compósito Nb-20%Cu. 36
Figura 3.2 – Micrografia de elétrons secundários do pó de Nb como recebido mostrando a morfologia e distribuição das suas partículas. 37
Figura 3.3 – Distribuição granulométrica do pó de Nb determinada por dispersão à laser em um equipamento Cilas. 38
Figura 3.4 – Micrografia de elétrons secundários do pó de Cu como recebido, mostrando a morfologia e distribuição das suas partículas 39
Figura 3.5 – Distribuição granulométrica do pó de Cu determinada por dispersão à laser em um equipamento Cilas. 39
Figura 3.6 – Micrografia de elétrons retroespalhados de um pó Nb-20%Cu preparado por mistura mecânica. 40
Figura 3.7 - Moinho planetário (a) e o recipiente com as quatro esferas de WC-Co (b) usados no processo de moagem dos pós de Nb-20%Cu. 41
Figura 3.8 – Imagens da prensa e da matriz durante a compactação (a) e da matriz cilíndrica usada para compactação dos pós Nb-20%Cu (b). 43
Figura 3.9 – Compactados de pós Nb-20%Cu moídos por 2 horas e prensados a 200, 300, 400 e 500 MPa sobre as placas de alumina antes (a) e após (b) a sinterização a 1100 ºC por 60 minutos. 45
Figura 4.1 – Distribuição de tamanho das partículas compósitas após 2 (a), 20 (b), 50 (c) e 100 horas (d) de moagem. 49
Figura 4.2 - Evolução das Dimensões Médias das Partículas com o Tempo de Moagem. 50
Figura 4.3 – Imagens de MEV (SE) evidenciando a redução das dimensões e a distribuição do tamanho das partículas dos pós moídos por 2 (a), 10 (b), 20 (c), 50 (d) e 100 horas (e). 51
Figura 4.4 – Imagens observadas por MEV (BSE) evidenciando a formação das partículas dos pós compósitos, moídos por 2 (a), 10 (b), 20 (c), 50 (d) e 100 horas (e). 52
Figura 4.5 – Composição química elementar obtida por EDS para pós compósitos moídos por 50 (a) e 100 horas (b). 53
Figura 4.6 – Difratogramas dos materiais de partida e das partículas compósitas. 54
Figura 4.7 – Evolução do tamanho de cristalito das fases Nb e Cu durante a moagem 55
Figura 4.8 – Microdeformação da rede das fases Nb e Cu durante a moagem 56
Figura 4.9 – Densidade relativa das amostras compactadas, em função da pressão de compactação e do tempo de moagem 57
Figura 4.10 – Densidade relativa das amostras sinterizadas à 1100 ºC por uma hora, em função da pressão de compactação e do tempo de moagem. 58
Figura 4.11 – Densificação das amostras após a sinterização à 1100 ºC por uma hora, em função da pressão de compactação e do tempo de moagem. 59
Figura 4.12 – Imagens de MEV de amostras sinterizadas, obtidas de pós moídos por 2 (a) e (b), 20 (c) e (d), 50 (e) e (f) e 100 horas (g) e (h), compactadas à 200 MPa 61
Figura 4.13 - Imagens de MEV de amostras sinterizadas, obtidas de pós moídos por 2 (a) e (b), 20 (c) e (d), 50 (e) e (f) e 100 horas (g) e (h), compactadas à 500 MPa 63
Figura 4.14 - Imagens MEV da periferia de amostras sinterizadas, obtidas de pós moídos por 2 (a) e (b), 20 (c) e (d) e 100 horas (e) e (f), compactadas à 200 MPa 65

Figura 4.15 - Imagens MEV da periferia de amostras sinterizadas, obtidas de pós moídos por 2 (a) e (b), 20 (c) e (d) e 100 horas (e) e (f), compactadas à 500 MPa. 66
Figura 4.16 – Imagens MEV enfocando a interface entre as partículas sinterizadas, para amostras obtidas com: 2 horas e 200 MPa (a), 2 horas e 500 MPa (b), 100 horas e 200 MPa (c) e 100 horas e 500 MPa (d). 67
Figura 4.17 – Condutividade elétrica das amostras, em função da pressão de compactação e do tempo de moagem 68
Figura 4.18 – Condutividade elétrica das amostras em relação à condutividade do Nb puro, em função da pressão de compactação e do tempo de moagem 69
Figura 4.19 – Condutividade elétrica das amostras, em função da densidade relativa. 70
Figura 4.20 – Microdureza das amostras, em função do tempo de moagem e da pressão de compactação. 71
Figura 4.21 – Microdureza das amostras, em função da densidade relativa e da pressão de compactação. 72
Figura 4.22 – Condutividade elétrica das amostras, em função da microdureza e da pressão de compactação. 73

SÍMBOLOS E ABREVIAÇÕES

MAE - Moagem de alta energia

HEM – High-energy milling

MP – Metalurgia do pó

CMM – Compósito com matriz metálica

MPa - Mega Pascal

μ - Micro

μm – Micrometro

pm - Picometro

d - Distância interplanar

θ - Ângulo

λ - Comprimento de onda

B - Largura total à meia altura

δ - Tamanho médio de cristalito

ε - Microdeformação

ρ - Resistividade elétrica

σ - Condutividade elétrica

Ω - Ohm

R – Resistência elétrica

A – Área da seção transversal

L – Altura da amostra

D – Diâmetro da amostra

g - Grama

gf - Grama-força

g/cm^3 – Gramas por centímetro cúbico

h - Horas

N - Newton

min - Minuto

mm - Milímetro

d_i - Densidade do compactado

d_f - Densidade do sinterizado

d_t - Densidade teórica

MO - Microscopia ótica

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

DRX - Difração de raios-X

EDS - Energy dispersive spectroscopy

RPM - Rotações por minuto

BSE - Backscattered electrons

SE – Secondary electrons

CCC – Cúbico de corpo centrado

CFC – Cúbico de faces centradas

Å - Angstron

°C - Graus Celsius

K – Temperatura na escala Kelvin

torr - Torricelli

u. a. – Unidades adimensionais

HV – Hardness Vickers

RESUMO

Neste trabalho, foi estudada a formação de um compósito do metal refratário nióbio com o cobre, através do processo de moagem de alta energia e sinterização por fase líquida. A MAE pode ser usada para sintetizar pós compósitos com alta homogeneidade e fina distribuição de tamanho de partículas. Ela também pode produzir a solubilidade sólida em sistemas imiscíveis como o Nb-Cu, ou, estender a solubilidade de sistemas com limitada solubilidade. Portanto, no sistema imiscível Nb-Cu, a moagem de alta energia foi utilizada com sucesso para a obtenção das partículas do pó compósito. Inicialmente a formação das partículas compósitas durante a MAE e o efeito dessa técnica de preparação na microestrutura do material foi avaliada. Quatro cargas de pós de Nb e Cu contendo 20% em massa de Cu foram sintetizados por MAE em um moinho de bolas tipo planetário, sob diferentes períodos de moagem. A influência do tempo de moagem nas partículas metálicas é avaliada no decorrer do processo, através da retirada de amostras em tempos parciais da moagem. Após a compactação sob diferentes forças, as amostras foram sinterizadas em um forno à vácuo. A sinterização por fase líquida destas amostras preparadas por MAE produziu uma estrutura homogênea e com granulação refinada. As partículas compósitas que formam as amostras sinterizadas, são a junção de uma fase dura (Nb) com alto ponto de fusão, e uma fase dúctil (Cu) de baixo ponto de fusão e de elevadas condutividades térmica e elétrica. Com base nestas propriedades, o sistema Nb-Cu é um material em potencial para inúmeras aplicações, como contatos elétricos, eletrodos de solda, bobinas para geração de altos campos magnéticos, dissipadores de calor e absorvedores de microondas, que são acoplados a dispositivos eletrônicos. As técnicas de caracterização utilizadas neste estudo, foram a granulometria à laser para avaliar a homogeneidade e o tamanho das partículas, e a difração de raios-X, na identificação das fases e análise da estrutura cristalina dos pós durante a moagem. Já a morfologia e a dispersão das fases nas partículas do pó compósito, assim como as microestruturas das amostras sinterizadas, foram observadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Posteriormente, as amostras sinterizadas foram avaliadas quanto à densidade e densificação. E, finalmente, foram caracterizadas através de técnicas de medição da condutividade elétrica e microdureza Vickers, cujas propriedades são analisadas em função dos parâmetros de obtenção do compósito.

Palavras-chave: Compósitos Nb-Cu, Moagem de Alta Energia e Sinterização por Fase Líquida.

ABSTRACT

In this work, was studied the formation of a composite of the refractory metal niobium with copper, through the process of high-energy milling and liquid phase sintering. The HEM can be used to synthesize composite powders with high homogeneity and fine size particle distribution. It may also produce the solid solubility in immiscible systems such as Nb-Cu, or extend the solubility of systems with limited solubility. Therefore, in the immiscible system Cu-Nb, the high-energy milling was successfully used to obtain the composite powder particles. Initially, the formation of composite particles during the HEM and the effect of preparation technique on the microstructure of the material was evaluated. Four loads of Nb and Cu powders containing 20%wt Cu were synthesized by MAE in a planetary type ball mill under different periods of grinding. The influence of grinding time on the metal particles is evaluated during the process by the withdrawal of samples at intermediate times of milling. After compaction under different forces, the samples were sintered in a vacuum furnace. The liquid phase sintering of these samples prepared by HEM produced a homogeneous and fine grained. The composite particles forming the sintered samples are the addition of a hard phase (Nb) with a high melting point, and a ductile phase (Cu) with low melting point and high thermal and electrical conductivities. Based on these properties, the Nb-Cu system is a potential material for many applications, such as electrical contacts, welding electrodes, coils for generating high magnetic fields, heat sinks and microwave absorbers, which are coupled to electronic devices. The characterization techniques used in this study, were laser granulometry, used to evaluate the homogeneity and particle size, and the X-ray diffraction, in the phase identification and to analyze the crystalline structure of the powders during milling. The morphology and dispersion of the phases in the composite powder particles, as well the microstructures of the sintered samples, were observed by scanning electron microscopy (SEM). Subsequently, the sintered samples are evaluated for density and densification. And finally, they were characterized by techniques of measuring the electrical conductivity and microhardness, whose properties are analyzed as a function of the parameters for obtaining the composite.

Keywords: Composite Nb-Cu, High-Energy Milling, Liquid Phase Sintering

Capítulo 1:
Introdução

1 INTRODUÇÃO

Materiais empregados na fabricação de contatos elétricos, resistências, eletrodos de solda e bobinas para geração de altos campos magnéticos devem apresentar elevadas condutividades elétrica e térmica (PETZOLDT et al, 2001; VELTL et al.,1991; KOTHARI, 1982; GERMAN et al., 1994). Materiais com tais características também podem ser usados como dissipadores de calor e absorvedores de microondas, que são acoplados a dispositivos microeletrônicos. A combinação das propriedades de condutividade térmica e elétrica propicia uma variada gama de aplicações na indústria eletroeletrônica, eletromecânica, militar, aeroespacial, entre outros.

Os sistemas W-Cu e W-Ag são empregados nas áreas mencionadas, uma vez que, além das características já abordadas acima, apresentam ainda alta resistência à erosão por arco elétrico e ao desgaste por atrito, inclusive em temperaturas elevadas. Eles são a junção de uma fase dura, com alto ponto de fusão e resistência ao desgaste, e uma fase dúctil, de baixo ponto de fusão e de elevada condutividade elétrica. Com base nestes critérios, os sistemas Nb-Cu e Ta-Cu são potenciais materiais para tais aplicações.

O sistema Nb-Cu, assim como W-Cu, W-Ag e Ta-Cu, é quase mutuamente imiscível. Assim, as solubilidades de Nb em Cu e de Cu em Nb são desprezíveis (COSTA et al, 2008). Além disso, o cobre líquido possui baixa molhabilidade no nióbio. Estas características impedem que, através de sinterização, estruturas homogêneas e de alta densidade sejam produzidas, quando pós convencionalmente preparados são utilizados. Todavia, um material de um sistema imiscível pode ser produzido por metalurgia do pó.

Combinações de um metal de alta condutividade (Cu) com um metal refratário (Nb) se apresentam como o único caminho para obtenção das propriedades de resistência ao calor e condutividade elétrica. E, estas são dependentes da composição, das características dos pós de partida e, principalmente, do processo de fabricação. Assim, o tamanho de partícula, a forma e a distribuição da fase refratária, a homogeneidade da microestrutura e a porosidade afetam as propriedades elétricas, mecânicas e térmicas do material compósito.

Estudos indicam que a moagem de alta energia (MAE) pode ser usada para sintetizar pós compósitos com alta homogeneidade e refino das fases constituintes. A MAE também

produz a solubilidade de sistemas imiscíveis como Nb-Cu, W-Cu, W-Ag ou Ta-Cu (BOTCHAROVA et al., 2006), aumentando sua sinterabilidade. Com a MAE é possível conseguir também a amorfização da estrutura cristalina do material. Esta amorfização pode ser explicada pelo acúmulo de tensão na rede cristalina através da energia dos impactos causados pelas esferas de moagem que leva à deformação da rede (MEYERS et al; 2005).

A literatura tem poucas referências de estudos sobre a obtenção de materiais envolvendo o sistema imiscível Nb-Cu. Além disso, poucos dados são apresentados a respeito das propriedades mecânicas e físicas desse compósito.

Este trabalho tem por objetivos gerais investigar a influência da moagem de alta energia nas características dos pós Nb-20%Cu e os efeitos dos demais parâmetros de preparação dos sinterizados, nas propriedades do material. Os objetivos específicos deste trabalho são:

(1) - Estudar o efeito das condições da moagem de alta energia na forma, tamanho e composição das partículas, bem como, na estrutura cristalina dos pós Nb-20%Cu; e

(2) - Verificar qual é a influência das características dos pós compósitos e dos parâmetros de processamento dos sinterizados, nas microestruturas, nas propriedades mecânicas (microdureza) e físicas (densidade e condutividade elétrica) do produto final.

Este trabalho está dividido em cinco partes na forma de capítulos. Neste Capítulo 1, são apresentados uma introdução, que permite identificar o tema e sua problemática, os objetivos e a estrutura dos capítulos. No Capítulo 2, há uma revisão bibliográfica apresentando os principais aspectos teóricos relacionadas ao tema da dissertação. Posteriormente, o Capítulo 3 apresenta os materiais que foram empregados na preparação dos pós compósitos Nb-20%Cu e o procedimento experimental utilizado para a realização deste trabalho. Este descreve os experimentos realizados e seus respectivos objetivos, assim como, os métodos para caracterização, tanto dos pós compósitos quanto das amostras compactadas e sinterizadas. Os resultados e a discussão dos mesmos são apresentados no Capítulo 4. E finalmente, no Capítulo 5, são apresentadas as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2:
Revisão Bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão sobre os materiais e processos de obtenção do compósito Nb-20%Cu pela rota da Metalurgia do Pó. É enfatizada a moagem de alta energia e a técnica de sinterização por fase líquida.

2.1 O Nióbio

O Nióbio pertence a um grupo de elementos metálicos chamados de metais refratários, juntamente com o tungstênio (W), molibdênio (Mo), tântalo (Ta) e rênio (Re). Este grupo de materiais tem resistência ao calor (resistência em alta temperatura), desgaste e corrosão. Estas propriedades os tornam desejáveis em aplicações para metais da indústria elétrica e eletrônica. As principais aplicações dos metais refratários são como elementos de liga nos aços (formando carbetos muito duros), filamentos para iluminação, eletrodos de soldagem, lubrificantes, catalisadores, dissipadores de calor, contatos elétricos, peças de sistemas de usinas nucleares, entre outras (CHIAVERINI, 1986).

Na natureza, o nióbio é encontrado sob a forma de óxidos, quase sempre em conjunto com o tântalo. Os principais minérios de nióbio são o pirocloro [$(Na, Ca)_2Nb_2O_6F$] e a columbita [$(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$] (FOGGIATO; LIMA, 2004). Há grandes reservas minerais de pirocloro no Brasil e no Canadá. Já os maiores depósitos de columbita são encontrados na Nigéria e no Congo. Entretanto, há muitos depósitos de óxido de nióbio pequenos, e encontrados em várias partes do globo, e que são obtidos como subproduto na mineração de outros metais. No Brasil, o nióbio é explorado comercialmente pela CBMM em Araxá, Minas Gerais. No Rio Grande do Norte, há reservas de columbita.

O nióbio é um metal dúctil cinza que, a partir de 200°C começa a oxidar-se, devendo portanto, ser trabalhado sob atmosfera protetora. O nióbio possui a característica de supercondutividade à -263,9 ºC (9,25 K), sendo esta a mais alta temperatura crítica para um elemento puro. Ele é um metal refratário tendo como temperatura de fusão 2477 ºC e densidade de 8,57 g/cm³.

Outras propriedades físico-químicas do nióbio são as seguintes:

Número atômico: 41

Peso atômico: 92,906

Estrutura cristalina: CCC

Raio atômico: 198 pm

Eletronegatividade: 1,6 (escala Pauling)

Condutividade elétrica: 6,579 10^6 /Ωm

2.2 O Cobre

O cobre é um dos metais não-ferrosos mais utilizados na indústria, depois do alumínio, por ser excelente condutor de eletricidade e calor. É encontrado em minerais como cuprita (óxido de cobre, Cu_2O), malaquita (carbonato básico de cobre), calcopirita (sulfeto de cobre e ferro, $CuFeS_2$), bornita (sulfeto de cobre e ferro), calcosita (sulfeto de cobre, Cu_2S) e covelita (sulfeto de cobre com mica). Da calcopirita ou da calcosita, o enxofre é removido por calcinação do minério, resultando em cobre bruto que pode ser refinado em fornos para obter o cobre metalúrgico ou submetido à eletrólise para um maior grau de pureza (cobre eletrolítico). No processo eletrolítico, cobre puro é depositado no cátodo (ANDRADE et al., 1997).

O cobre possui coloração marrom com tonalidade avermelhada. É brilhante, se lustrado, maleável e dúctil, e é bom condutor de calor e eletricidade. Este metal é resistente à corrosão em muitos meios (algumas atmosferas industriais, água do mar, soluções salinas em geral, solos, ácidos orgânicos, etc). É atacado pelo ácido nítrico, halogênios, amônia com água e sulfitos. Ele é um metal bastante dúctil tendo como temperatura de fusão 1084,62 ºC e densidade de 8,92 g/cm³.

A condução de eletricidade é a aplicação mais utilizada para o cobre. Desde cabos e transformadores de linhas de transmissão, instalações prediais a aparelhos elétricos, até eletrônicos e seus componentes. A facilidade de soldagem e/ou a resistência à corrosão em alguns meios fazem do cobre o metal apropriado também para certos tipos de tubulações e trocadores de calor (ANDRADE et al., 1997).

Outras propriedades físico-químicas são as seguintes:

Número atômico: 29

Peso atômico: 63,546

Estrutura cristalina: CFC

Raio atômico: 145 pm

Eletronegatividade: 1,9 (escala Pauling)

Condutividade elétrica: 5,814 10^7 /(Ωm)

2.3 Materiais Compósitos

De maneira geral, materiais compósitos são definidos como sendo qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades. De acordo com o princípio da ação combinada, melhores propriedades são criadas através de uma combinação de dois ou mais materiais distintos (CALLISTER, 2002).

Em um projeto de materiais compósitos, busca-se combinar de maneira engenhosa metais, cerâmica e polímeros para obter novos materiais com características e propriedades que se deseja. Para muitos materiais compósitos, estruturalmente, as fases presentes podem ser classificadas ou como matriz, ou como dispersa. As propriedades dos compósitos são funções das propriedades das fases de seus constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa.

Os materiais compósitos podem ser classificados com relação a sua matriz, podendo assim serem chamados de compósito com matriz polimérica (CMP), compósito com matriz cerâmica (CMC) e compósito com matriz metálica (CMM), o qual receberá ênfase, já que é o tipo de compósito deste trabalho.

Compósitos com matriz metálica evoluíram significativamente a partir dos anos 20. Este compósito foi primeiramente utilizado na indústria aeroespacial. Mais recentemente, a indústria automotiva e eletrônica tem estudado cada vez mais este material. Então, o interesse tem aumentado em estudar propriedades destes materiais, tais como: coeficiente de expansão térmica, condutividade térmica e elétrica, e resistência ao desgaste (HARRIGAN JR, 1998). O reforço pode melhorar a rigidez específica, a resistência específica ao desgaste, à fluência, à condutividade térmica, a estabilidade dimensional, entre outros. Superligas, bem como as ligas de alumínio, magnésio, titânio e cobre, são empregadas como materiais utilizados na fase matriz. A fase dispersa pode ser na forma de particulados, de fibras tanto continuas como descontínuas, e de *whiskers*. Como material de reforço pode-se encontrar o carbono, o carbeto de silício, o boro, a alumina e os metais refratários como o nióbio (CALLISTER, 2002).

Geralmente, o processamento de CMM envolve pelo menos duas etapas: síntese (isto é, introdução do reforço no interior da matriz), seguida da operação de conformação, onde dará a forma final do produto.

O tungstênio e o molibdênio são dois metais refratários de interesse pela pesquisa científica e pela indústria para aplicações que envolvam altas temperaturas, pois possuem alto ponto de fusão. Devido à pouca sinterabilidade de sistemas com metais refratários, pós ultrafinos (com tamanho de partícula abaixo de 1,0 μm) são comumente produzidos para melhorar a sinterabilidade destes sistemas refratários. A moagem de alta energia é um meio pelo qual é possível produzir compósitos com matriz metálica além de ser possível produzir também pós ultrafinos (YE; LIU; HONG, 2007).

A metalurgia do pó (MP) é uma técnica para obtenção de CMMs e possui algumas vantagens quando comparada com materiais produzidos por processos de fundição e laminação, sendo uma destas vantagens a baixa temperatura de fabricação que evita reações indesejáveis na interface entre matriz/fase dispersa. Em outros casos existem materiais que só podem ser produzidos através da metalurgia do pó (como, por exemplo, as ligas de Ti reforçado com SiC). Reforços na forma de partículas, fibras contínuas ou descontínuas, e *whiskers* podem ser obtidos pela MP. Outra vantagem da MP é a uniformidade que se pode obter na distribuição da fase dispersa. Esta uniformidade não apenas melhora propriedades estruturais, mas também a reprodutibilidade destas propriedades (TORRALBA; COSTA; VELASCO, 2003).

2.4 Caracterização dos Pós

A caracterização dos pós é de fundamental importância devido à relevância das propriedades dos pós sobre processamento da Metalurgia do Pó. Por isso, a avaliação das características dos pós determina, muitas vezes, a escolha de uma rota de processamento particular (ARUNACHALAM et al., 1991). Como as propriedades dos pós não refletem somente as características das partículas de pós individuais, mas dos agregados de pós e dos vazios existentes nos agregados a caracterização dos pós é, portanto, um procedimento muito complexo (KIM et al., 1997).

O comportamento dos pós metálicos durante o processamento depende das características do pó inicial, tais como, tamanho de partícula, distribuição do tamanho de partícula, forma da partícula e estrutura do pó, grau de agregação e aglomeração; exercendo uma profunda influência na densificação e desenvolvimento da microestrutura (LENEL et al., 1980; GERMAN et al., 1985 e LEE et al., 1994).

2.5 Mistura e Homogeneização dos Pós

A mistura e homogeneização compreendem uma etapa, que depende muito do material com o qual se está trabalhando e o que se deseja produzir com ele. Esse processamento tem basicamente dois objetivos: dar ao pó as condições necessárias para o posterior processamento (tal como preparação do pó para a etapa de compactação) e produzir pós com alta dispersão dos constituintes (SILVA, 1996).

A mistura é uma operação na qual se procura dispersar pós de diferentes espécies químicas. Nesta, procura-se introduzir algum tipo de substância lubrificante ou formar vários tipos de ligas ou adicionar ao pó um agente ligante, ou ainda, efetuar todas estas operações simultaneamente (CHIAVERINI, 1992 e GOMES, 1995).

A homogeneização é a etapa onde se pretende misturar os pós para resultar numa composição nominal idêntica em todas as partes do pó. Nesta, procura-se assegurar ao pó uniformidade e facilitar a compactação. Sendo assim, o tamanho de partícula, a forma das partículas e a distribuição de tamanho de partícula do pó tem que ser semelhante, de forma a evitar a segregação (COSTA, 2004).

2.6 Obtenção das Partículas Compósitas por MAE

Pós compósitos podem ser obtidos por vários processos, tais como: ***mistura***, que é executada por misturadores e ocorre sem quebra de partículas; ***moagem*** onde os pós são triturados e misturados num moinho de bola convencional (GOMES et al., 2000, 2001), ou ***moagem de alta energia*** que utiliza a alta energia de moagem para formar pós constituídos de partículas compósitas (MOON et al., 1997; COSTA et al., 08-2000, 11-2002).

A moagem de alta energia produz partículas muito finas pelos processos de deformação plástica (que gera o encruamento do material) e fratura das partículas, levando a cominuição de grãos grosseiros (MEYERS; MISHRA, BENSON, 2005). Esta técnica de processamento de pós em estado sólido envolve repetidos ciclos de deformação, soldagem a frio, fragmentação e re-soldagem à frio das partículas dos pós, até que se tenha o produto desejado. Como resultado da moagem, tem-se a mistura e a redução do tamanho das partículas (SURYANARAYANA, 1998 e SURYANARAYANA, 2001).

A MAE tem conseguido sintetizar vários materiais que são difíceis ou não são possíveis de se produzir pelos métodos de processamento convencionais, além de melhorar a produção de outros materiais. Assim, sistemas sólidos imiscíveis tais como Nb-Cu, Nb-Ag, W-Cu, W-Ag,

Mo-Cu, WC-Cu, Cu-Fe e Ag-Fe, que são difíceis e frequentemente impossíveis de se processar por técnicas convencionais de processamento, podem ser obtidos em fase sólida com distribuição homogênea da segunda fase pela utilização da MAE (BAIKALOVA; LOMOVISKY, 2000, BENJAMIN, 1990 e CORNEJO; MARTINEZ; ORDONEZ, 2001).

A síntese mecânica é um processo complexo, que envolve o controle de um grande número de variáveis para que se obtenha uma fase, dispersão e/ou microestrutura desejada para o produto final. Alguns dos parâmetros mais importantes que tem efeito direto na constituição do produto final são: tipo de moinho; recipiente de moagem; velocidade de processamento; tempo de processamento; tipo e dimensões dos meios de moagem; razão entre a massa de esferas e a massa de pó; agentes de controle do processo; atmosfera e temperatura de processamento. Todas estas variáveis do processo não são totalmente independentes. Por exemplo, um ótimo tempo de moagem depende do tipo de moinho utilizado, tamanho do meio de moagem, temperatura e razão entre a massa das esferas e a do pó a ser moído.

Existem vários tipos de moinhos, basicamente eles podem ser divididos em moinhos convencionais como o acrobata (ou de copo) que possui baixa energia; e os moinhos de alta energia assim como os moinhos *shaker SPEX*, *attritor* (ou *attrition*) e o moinho do tipo planetário, que foi o tipo utilizado no desenvolvimento deste trabalho.

2.7 Mecanismos de Obtenção de Pós Compósitos por MAE

Na moagem de alta energia, as constantes colisões entre as esferas - pó - paredes do recipiente, produzem deformação, soldagem à frio, fratura e re-soldagem à frio das partículas do pó. Esses processos de deformação e fratura definem a dispersão dos componentes, a homogeneização das fases e a microestrutura final do pó. A natureza desses processos depende do comportamento mecânico dos componentes do pó, da sua fase de equilíbrio e do estado de tensão durante a moagem (SURYANARAYANA et al., 1998, n.46 2001). A MAE pode ser realizado com três diferentes categorias de componentes de pós metálicos ou ligas, tais como:

- dúctil-dúctil;
- dúctil-frágil e
- frágil-frágil.

Neste capítulo, é abordado somente o comportamento do mecanismo de deformação de componentes de pós metálicos dúctil-frágil, pois o sistema Nb-Cu ora em estudo se enquadra nessa categoria.

2.7.1 Mecanismo de Deformação de Componentes Dúctil-Frágil

A evolução microestrutural do sistema dúctil-frágil também foi descrita fenomenologicamente (BENJAMIN; VOLIN, 1974). No estágio inicial de moagem, ocorre o achatamento das partículas dúcteis e a fragmentação dos constituintes frágeis ou partículas intermetálicas, pelas contínuas colisões entre as esferas e o pó. As partículas frágeis fragmentadas são incorporadas às partículas dúcteis.

Com o avanço da moagem e do processo de soldagem à frio das partículas dúcteis, estas tornam-se encruadas e as lamelas tornam-se e refinadas. A continuação da moagem conduz a um adicional refinamento das lamelas. Há uma diminuição da distância interlamelar e há uma dispersão uniforme das partículas frágeis na matriz dúctil, caso essas sejam insolúveis; ou ocorre ligamento entres os componentes frágil e dúctil e a homogeneização química é alcançada, caso a fase frágil seja solúvel. Dessa forma, o ligamento de componentes dúctil-frágil durante a MAE requer não somente a fragmentação de partículas frágeis para facilitar a diminuição da faixa de difusão, mas também de uma razoável solubilidade nos componentes da matriz dúctil (SURYANARAYANA et al., n.46 2001). Os sistemas W-Cu, W-Ag, WC-Cu, WC-Ag, Mo-Cu, Mo-Ag, Ta-Cu, Ta-Ag, Nb-Cu e Nb-Ag são exemplos de materiais que possuem mútua imiscibilidade entre elementos constituintes e não apresentam formação de liga.

2.8 Aumento de Solubilidade Sólida de Sistemas Imiscíveis

Pós obtidos por MAE podem exibir limites de solubilidade sólida aumentados. Adicionalmente, essa técnica de processamento de pós possibilita que alguns sistemas de ligas atinjam a supersaturação, o que não é possível de ser alcançar pelo processamento de solidificação rápida. (GENTE et al., 1993 e HUANG et al., 1994).

O aumento de solubilidade sólida proporcionado pela MAE deve-se, principalmente, à formação de fases nanocristalinas durante a moagem (HUANG et al., 1994). Esses materiais são obtidos pela deformação mecânica introduzida no pó, a qual produz refino dos cristalitos e deformação da rede cristalina de ambas as fases. A deformação da rede causa diminuição do

tamanho médio coerente dos cristalitos e aumento de tensão na rede cristalina do material. Uma grande fração em volume de átomos presentes nos contornos de grãos desses materiais com grãos ultrafinos é esperada para aumentar a difusão e, consequentemente, a solubilidade sólida de sistemas imiscíveis ou com baixa miscibilidade (HUANG et al., 1994 e SURYANARAYANA et al., 1990, 1995, 2001).

Os pós formados por nanocristalitos apresentam um maior volume de contornos de grãos. Além disto, a difusividade dos átomos componentes é aumentada devido a grande quantidade de defeitos da estrutura e tensões na rede de tais materiais. Por estas razões, os átomos do soluto substituem os átomos do solvente nos contornos de grãos e vice-versa. A rápida difusão dos átomos de um grão no outro conduz a uma rápida homogeneização e resulta na formação de solução sólida (SURYANARAYANA et al., 1995, 2001).

Outros parâmetros, como tamanho do raio atômico, eletronegatividade, composição (quantidade de soluto presente no sistema), ativação térmica e agentes controladores do processo, também são responsáveis pelo aumento de solubilidade sólida. Todavia, a explicação para o aumento de solubilidade sólida descrita acima, a qual foi baseada em observações de alguns exemplos, assim como nas várias teorias existentes na literatura a este respeito, não são capazes de explicar como isto ocorre em todos os sistemas de ligas (SURYANARAYANA et al., 1998, 2001).

2.9 Amorfização de Materiais em Estado Sólido

O processamento de pós por moagem de alta energia envolve os eventos de deformação e fratura das partículas. Esses eventos produzem defeitos na rede cristalina e refino dos grãos, à medida que se aumenta a intensidade e o tempo de moagem.

A MAE causa uma significativa diminuição no tamanho de grão. É sabido que quanto menor o tamanho dos grãos, maior é a área total de contorno. Assim sendo, a área de contorno de grão é aumentada durante esse processo. Isto conduz a um aumento no número de átomos no volume do contorno dos grãos, de forma que a proporção de átomos no contorno de grão seja equivalente ou mais alta que aquela dentro do grão, elevando consideravelmente, a energia do contorno de grão (SURYANARAYANA et al., 1995). Por isso, esses materiais exibem uma energia associada ao contorno de grão muito superior àquela associada ao contorno de grão dos materiais produzidos por métodos convencionais.

O contínuo aumento da área dos contornos de grão e, consequentemente, da energia livre armazenada no sistema intermetálico, decorrente dos processos de deformação, soldagem à frio e fratura das partículas durante a MAE (SURYANARAYANA et al., 1990, 2001 e KOCH et al., 1996), também favorece a formação de fases amorfas.

A formação de fases durante a MAE de misturas de pós elementares deve ocorrer na seguinte sequência: solução sólida, fase intermetálica e fase amorfa. Todavia, a formação de uma fase intermetálica ou de solução sólida antes da fase amorfa depende de quem atinge primeiro a menor energia livre (SURYANARAYANA et al., 2001). Há diversas variáveis que controlam a amorfização, porém a intensidade de moagem e a temperatura de moagem são as mais importantes (COSTA, 2004).

A introdução de maior tensão e o aumento da concentração de defeitos na rede cristalina são provenientes do aumento da energia associada à moagem pela utilização de uma maior relação entre massa de esferas de moagem e a massa de pó, e uma elevada velocidade de rotação. Isto pode conduzir a um rápido processo de amorfização do material. Entretanto, uma alta energia de moagem também eleva a temperatura de moagem, a qual pode recristalizar a fase amorfa formada. Por essa razão, o equilíbrio entre a velocidade de rotação e da temperatura de moagem determina a fase final produzida (SURYANARAYANA et al., 1990, 2001).

A introdução de contaminantes durante a MAE pode afetar significantemente a constituição e a estabilidade do pó produzido. Assim, a presença de elementos adicionados geralmente favorece a amorfização. Todavia, a presença de contaminantes também pode produzir instabilidade na fase amorfa, de forma que, uma fase pode recristalizar após a formação da fase amorfa devido à presença de elementos adicionais durante a MAE (COSTA, 2004).

2.10 Sistemas Imiscíveis Processados por MAE

Os sistemas imiscíveis, como Nb-Cu, Nb-Ag, Ta-Cu, W-Cu, WC-Cu, W-Ag, WC-Ag, Mo-Cu, Mo-Ag, Al-In, Pb-Bi, Cu-Cr e Cu-Pb-Sn, são de difícil densificação por sinterização devido à sua mútua insolubilidade e o seu alto ângulo de contato, o qual diminui a molhabilidade do líquido sobre a fase sólida.

A solubilidade de um sistema pode ser observada pelas regras de Hume-Rothery onde existe uma relação entre o tamanho dos átomos, a estrutura cristalina e a eletronegatividade do

solvente e do soluto (HUME-ROTHERY; RAYNOR, 1962). Para que haja solubilidade sólida em um sistema é necessário que o soluto e o solvente satisfaçam a três condições: a) o raio atômico do soluto não pode diferir mais de 15% do raio do solvente; b) a estrutura cristalina seja similar; e c) o soluto e o solvente possuam valores de eletronegatividade o mais próximo possível (ALAM, 2006 e SURYANARAYANA; IVANOV; BOLDYREV; 2001).

O nióbio e o cobre são dois elementos imiscíveis em condições de equilíbrio. As três regras de Hume-Rothery são violadas no sistema Nb-Cu. Primeiro, o cobre possui estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e o nióbio cúbica de corpo centrado (CCC). Os valores de eletronegatividade também não são muito próximos (Nb = 1,6 e o Cu = 1,9, segundo a escala de Linus Pauling). A diferença de raio atômico entre o Nb e o Cu é grande, sendo esta superior a 36%.

No diagrama de equilíbrio de fases mostrado na Figura 2.1, observa-se que o Nb e o Cu são quase que completamente imiscíveis até que seja atingido o ponto de fusão de ambos .

O desenvolvimento de materiais em pós cada vez mais finos, de sistemas imiscíveis, pelo processo de não equilíbrio de fases em estado sólido, assim como a MAE, tem sido realizado por várias pesquisas, com intuito de elevar a sua sinterabilidade e, consequentemente, de produzir estruturas com densidades maiores ou mais próximas da densidade teórica, usando a técnica de sinterização por fase líquida. A solubilidade sólida pode ser detectada pelos efeitos provocados nos parâmetros de rede, na distância interplanar, e no volume e densidade da unidade celular da solução sólida cristalina das fases componentes do sistema (GAFFET et al., 1991 e RAGHU et al., 2000).

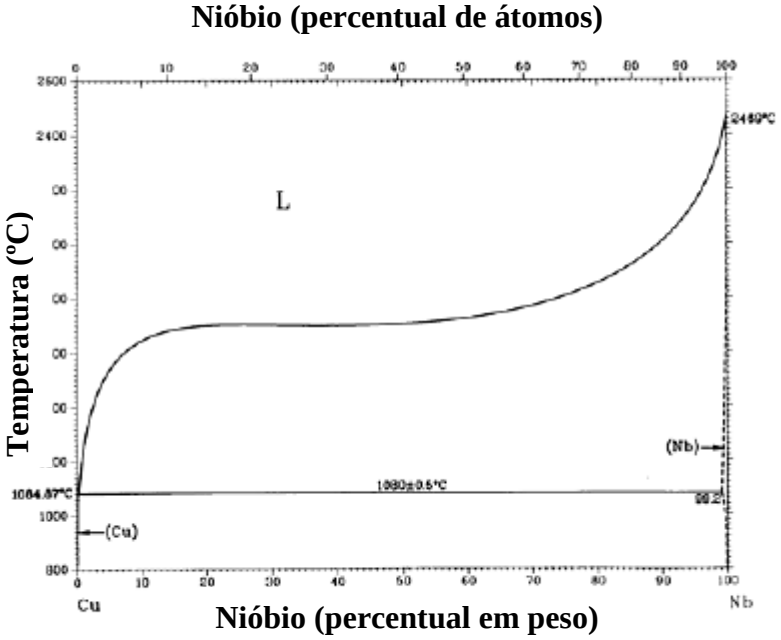

Figura 2.1 – Diagrama de fases do sistema Nb-Cu (adaptado de BAKER, 1992).

2.11 Compactação dos Pós

Uma das etapas fundamentais durante o processamento do material através da metalurgia do pó é a compactação. Nesta etapa, busca-se estabelecer alguns objetivos, tais como:

- consolidar o pó na forma desejada;
- atingir o nível de porosidade desejada e
- dar a resistência mecânica adequada ao manuseio do pó compacto.

Como técnicas de comformação, as mais empregadas são prensagem em matriz de aço (uni, bi ou triaxial), prensagem isostática, forjamento, extrusão, laminação e moldagem por injeção. Para matrizes com cavidades cilíndricas nas quais se aplicam forças uniaxiais, a distribuição da densidade é também muito dependente da razão entre a altura e o diâmetro (L/D) do material compactado. Experimentalmente, tem-se determinado que valores de $L/D \leq 1,5$ resultam em boa distribuição para a densidade dos compactos, ou seja, pouca variação na densidade para qualquer posição considerada da amostra (GOMES, 1995).

Para que o compacto seja ejetado da matriz sem nenhum dano, algumas vezes utiliza-se um lubrificante adicionado no processamento do pó, ou colocado nas paredes da matriz antes da compactação.

A zona neutra é uma região do compacto onde as partículas sofreram menos a ação das forças de compactação. Dependendo da geometria da peça, a localização da zona neutra torna inviável a produção de uma peça por sinterização, pois não se consegue, em torno dessa zona, um grau de compactação compatível com outras regiões da peça.

As etapas da compactação compreendem o rearranjo e o escorregamento das partículas; seguido de deformações elásticas locais e fraturas das partículas nos pontos de contato. Então, tem-se novamente um rearranjo e escorregamento das partículas. Devido às altas pressões de compactação, há uma compressão elástica do compacto como um todo, e por fim, a ejeção do compacto da matriz, onde tensões residuais elásticas são relaxadas e as dimensões do compacto podem aumentar em torno de 0,5%, sendo este um momento crítico.

2.12 Sinterização

A sinterização é um processo termodinâmico de não-equilíbrio e irreversível, onde um sistema de partículas (agregado de pó ou compactado) adquire uma estrutura sólida coerente. Na sinterização por fase sólida, isto ocorre através da redução da área superficial específica, durante a formação de contornos de grãos e crescimento de pescoços de união interparticular, levando normalmente à densificação e contração volumétrica do agregado de partículas (SADANGI et al., 1999; SWINKELS et al., 1981 e GOMES et al., 1995).

A contração linear e a redução da área superficial específica ocasionada pelo crescimento do pescoço são uns dos recursos mais úteis e mais frequentemente usados na determinação do grau de sinterização de uma amostra (BENJAMIN et al., 1981).

Na grande parte das aplicações dos materiais sinterizados é exigido dos corpos sinterizados pouca contração, visto que as peças produzidas por tal técnica devem apresentar forma e dimensões iguais ou próximas das peças finais e, portanto, reduzidas distorções estruturais.

No processamento do material por metalurgia do pó, a sinterização é uma das etapas mais importantes. Nesta etapa a massa de partículas já conformadas ganha resistência mecânica e adquire quase todas as suas propriedades finais sendo, portanto, considerada como o processo responsável pela densificação (redução ou eliminação da porosidade) do agregado de pó em contato físico.

A sinterização como a etapa mais complexa na rota da tecnologia do pó é influenciada por diversos parâmetros (tais como: autodifusividades e as interdifusividades, a solubilidade mútua e a molhabilidade, etc.) que atuam simultaneamente no processo. Além disso, os sistemas são tão diversos que ainda não foi possível elaborar um modelo único de sinterização que seja capaz de atender os mais variados e possíveis sistemas. Logo, o mais racional é elaborar um modelo para cada sistema a ser estudado. De acordo com os estado físico das fases do sistema, a sinterização é classificada em:

- sinterização por fase sólida e
- sinterização por fase líquida.

2.12.1 Sinterização por Fase Sólida

A sinterização por fase sólida ocorre em temperatura onde nenhum dos elementos do sistema atinge o ponto de fusão. Ela é realizada com transporte de material, por exemplo, difusão atômica. Com o intuito de promover uma maior força motriz, a sinterização por fase sólida ocorre, às vezes, com adições de elementos reativos que alteram o equilíbrio entre a energia superficial das partículas e a energia de contorno de grão, favorecendo a sinterização (COSTA, 2004).

Esta sinterização pode ser dividida em três estágios: o estágio inicial, caracterizado pela formação de contornos de grãos na área de contato entre partículas ou, formação e crescimento de pescoços entre as partículas, a partir dos contatos estabelecidos durante o processo de compactação, conduzindo até o instante onde estes começam a se interferir. Em seguida temos um estágio intermediário, onde há uma grande densificação do compacto pelo decréscimo das dimensões dos poros interligados. E, por fim, um terceiro estágio, onde há um isolamento dos poros na região dos contornos de grão e eliminação gradual da porosidade por difusão de vacâncias dos poros ao longo dos contornos de grão. Uma pequena densificação da estrutura é observada nesse estágio (SURYANARAYANA et al., 2001 e GOTOH; MASUDA; HIGASHITANI, 1997). A Figura 2.2 mostra uma representação esquemática das etapas de sinterização por fase sólida.

Na sinterização, a força motriz para a densificação é a redução da energia livre superficial do compactado de pó (KOCH et al., 1991). Essa redução de energia superfícial se dá através da diminuição da área superficial específica. A interface sólido/vapor desaparece e surgem ao mesmo tempo novas interfaces sólido/sólido de menor energia, levando a uma

redução da energia total do sistema. A taxa de sinterização diminui ao longo do processo, pois a força motriz (excesso de energia livre) é reduzida ou eliminada.

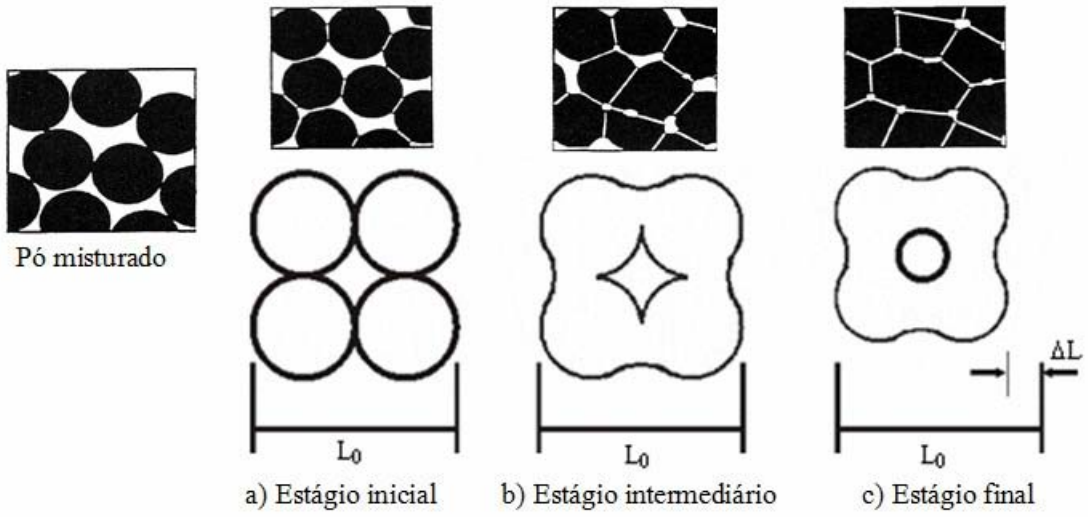

Figura 2.2 - Esquema representativo dos estágios de sinterização por fase sólida (adaptado de GOMES, 1995 e LEE; REINFORTH, 1994).

2.12.2. Sinterização por Fase Líquida

A sinterização por fase líquida é caracterizada pelo aparecimento de uma fase líquida a uma determinada temperatura de sinterização. Neste tipo de processo, o sistema consiste de pelo menos dois componentes, onde um deles é uma fase líquida, consequência da fusão de um dos componentes, ou do resultado de uma reação entre estes. A presença do líquido é responsável pela rapidez e percentual de densificação da estrutura (GERMAN et al., 1985).

A densificação via sinterização por fase líquida, geralmente requer transporte de uma quantidade substancial de sólido dissolvido através do líquido, entretanto, a quantidade de fase líquida deve ser pequena o suficiente para que o compacto mantenha sua forma durante a sinterização. Quando surge a fase líquida, a tendência desta é cobrir as partículas sólidas, eliminando à interface sólido-vapor. Tal eliminação é dependente da molhabilidade entre os componentes da mistura.

A sinterização por fase líquida depende significativamente da molhabilidade entre o líquido formado e a parcela do material que permaneceu sólido. Se a molhabilidade, medida pelo ângulo de contato entre uma gota do líquido e uma superfície plana do sólido, é superior a 90º, a estrutura não sinteriza. Ao invés disto, o líquido tende a sair da estrutura e o corpo,

muitas vezes, se desfaz. Se o ângulo é inferior a 90º, ocorre sinterização. A rapidez com que esta ocorre e o nível final de sinterização são expressos por este ângulo. Quanto menor ele for, mais rápida e maior é a densificação da estrutura.

A teoria geral descreve a sinterização por fase líquida ocorrendo em três estágios: estágio de rearranjo ou fluxo líquido, o qual é marcado pelo espalhamento do líquido recém formado ao redor das partículas sólidas, que conduz ao rearranjo dessas partículas e a densificação da estrutura. O segundo estágio é o de solução-reprecipitação, que só ocorrerá se houver solubilidade da fase sólida no líquido. Quando isto acontece, uma fração de partículas da fase sólida é dissolvida pelo liquido e se difundirá neste, precipitando-se posteriormente sobre outras partículas sólidas em locais energeticamente mais favoráveis. E, por último, o estágio de sinterização em estado sólido, que só ocorre se a estrutura ainda não estiver completamente densa, e que consiste no crescimento de pescoço entre as partes sólidas que estão em contato. Neste estágio, ocorre o fechamento dos poros e a contração da estrutura. Como na sinterização por fase sólida convencional, as partículas tendem a se aproximar e a estrutura a contrair, promovendo o fechamento dos poros residuais e conduzindo à densificação final da estrutura (LENEL, 1980, GERMAN, 1997 e TANDON; JOHNSON, 1998). Na Figura 2.3 são apresentados os estágios de sinterização por fase líquida.

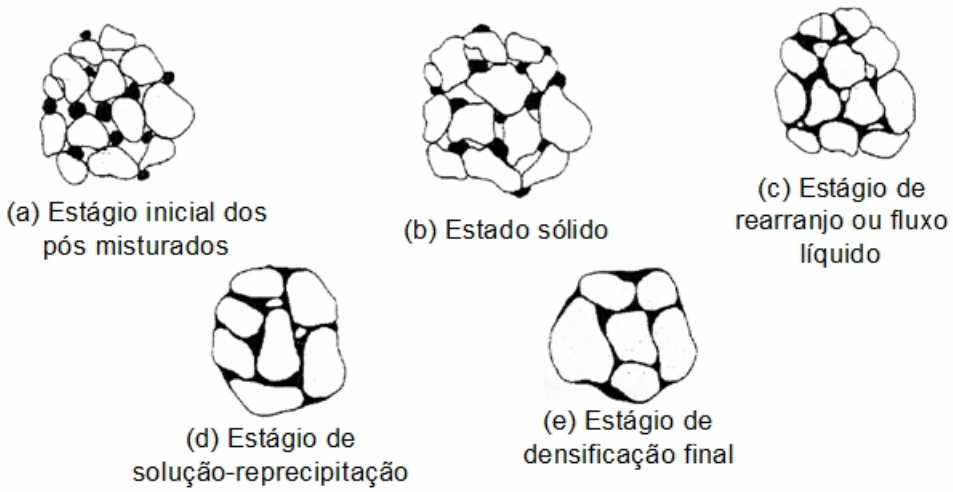

Figura 2.3 – Esquema representativo dos estágios de sinterização por fase líquida (GERMAN, 1998)

2.13 Consolidação do Sistema Nb-Cu

Materiais compósitos, tais como W-Cu,W-Ag, Mo-Cu, W-Cu-Ni e W-Cu-Ag, são obtidos geralmente usando a metalurgia do pó, pelas técnica de infiltração, prensagem à quente e por sinterização por fase líquida (LU; TANG, 1992). Todavia, o processo de densificação via sinterização por fase líquida, no sistema imiscível Nb-Cu (no qual não há solubilidade do nióbio no cobre líquido), é pouco conhecido. (JOHNSON; GERMAN, 2001).

O comportamento de densificação durante a sinterização por fase líquida de sistemas imiscíveis tais como W-Cu e Mo-Cu tem como mecanismo dominante a sinterização em estado sólido do W na presença do Cu líquido, de acordo com modelos propostos (JOHNSON; GERMAN, 1994, 2001 e UPADHYAYA; GERMAN, 1996). O aumento de solubilidade do tungstênio no cobre líquido pode ser alcançado pela adição de níquel ao compósito W-Cu. Isso ocorre devido à diminuição da energia superficial sólido-líquido, o que aumenta a solubilidade do sólido no líquido. Com isso, o mecanismo de densificação dominante muda de difusão em estado sólido para transporte de massa através do líquido (COSTA, 2004). Da mesma forma que o sistema W-Cu, espera-se que o sistema Nb-Cu tenha o mesmo comportamento.

Durante a sinterização por fase líquida, geralmente, assim como o W, as partículas de Nb estão totalmente cercadas pela fase líquida e esta se encontra uniformemente distribuída no esqueleto sólido do metal refratário. Dessa forma, quanto mais finas forem as partículas de W ou Nb, mais forte será a atração capilar, causando aproximação das partículas de W ou Nb, e mais forte será a força motriz para densificação (LENEL, 1980).

Na sinterização por fase líquida convencional são observados três estágios: 1) fluxo de líquido e rearranjo de partículas; 2) dissolução sólida e reprecipitação e 3) sinterização em estado sólido e coalescência da microestrutura (GOTOH; MASUDA; HIGASHITANI, 1997). Assim como W-Cu, os pós de Nb-Cu não apresentam o mecanismo dissolução-reprecipitação devido à mútua insolubilidade dos seus constituintes. Dessa forma, uma microestrutura com densidade teórica, ou próxima da teórica, é difícil de ser produzida. Todavia, o comportamento de densificação dos pós compósitos W-Cu nanoestruturados produzidos por MAE é diferente daquele pó W-Cu produzido pelos métodos convencionais de mistura mecânica ou de moagem em moinho de bolas convencional (COSTA; SILVA; GOMES, 2003, KIM; RYU; MOON, 1998 e COSTA; AMBROZIO FILHO; SILVA, 2004).

Trabalhos recentes com pós compósitos W-Cu preparados por MAE propõem um novo modelo de densificação por sinterização por fase líquida para o sistema W-Cu (KIM et al. 1998, 1999 e LEE; KIM, 1995). Este mesmo modelo pode ser estendido para o sistema

Nb-Cu. Conforme o modelo, o desenvolvimento microestrutural e a densificação por sinterização desses pós é atribuído ao crescimento de grãos muito finos de W, à saída do cobre das partículas compósitas durante a sinterização em estado sólido e ao duplo estágio de rearranjo. Destacam-se os seguintes estágios: 1) o primeiro rearranjo ocorre com as partículas compósitas ultrafinas durante a sinterização em estado sólido, resultando em uma alta densificação; e 2) o segundo rearranjo acontece com os grãos de W durante a sinterização por fase líquida, conduzindo a uma alta homogeneidade da estrutura. Uma esquematização do comportamento microestrutural durante a sinterização dos pós de W-Cu ou Nb-Cu é mostrada na Figura 2.4

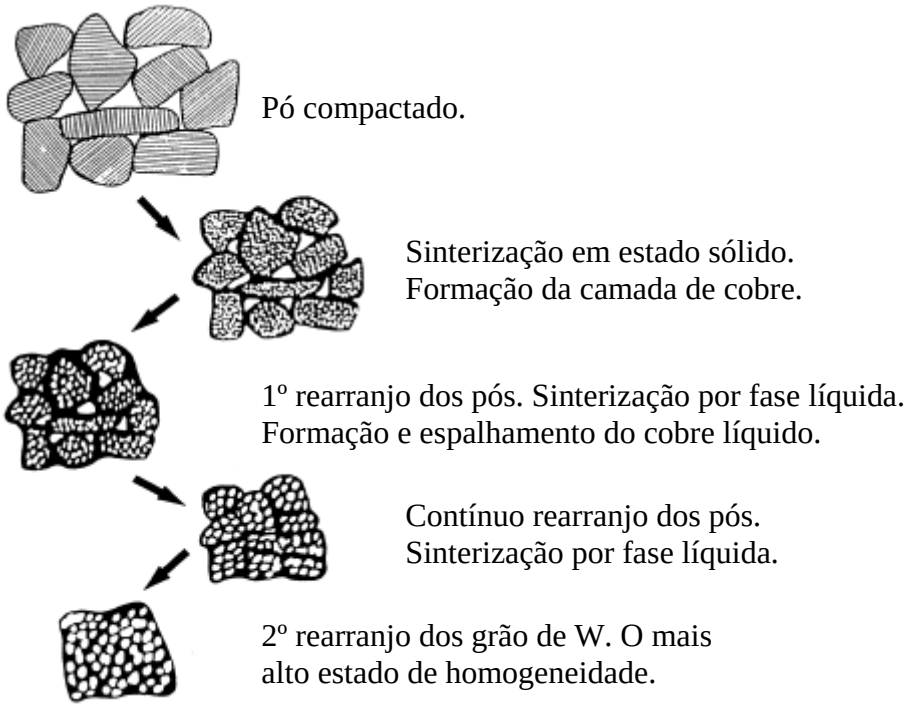

Figura 2.4 – Comportamento da microestrutura do compósito W-Cu produzido por MAE durante a sinterização (KIM et al., 1998)

Então, o aumento de densidade do sistema Nb-Cu pode ser conseguido pelo uso de alta temperatura de sinterização; longo tempo de sinterização; partículas de pós com dimensões muito refinadas, ou até nanométricas; moagem de alta energia e adição de ativadores.

Capítulo 3:

Materiais e Métodos

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico são apresentadas as matérias-primas, os procedimentos e as técnicas utilizadas durante o desenvolvimento deste trabalho. Primeiramente, são apresentadas as características dos pós de nióbio (Nb) e cobre (Cu) como recebidos dos fabricantes. Em seguida, descreve-se o procedimento usado na preparação e caracterização dos pós compósitos Nb-20%Cu. Por fim, os procedimentos de compactação, sinterização e caracterização microestrutural, bem como de medição das propriedades mecânicas (microdureza) e físicas (densidade e condutividade elétrica) das amostras sinterizadas, são descritos. O fluxograma da Figura 3.1 mostra a sequência dos procedimentos experimentais utilizados na preparação dos pós compósitos Nb-20%Cu nanocristalinos e na consolidação e caracterização das estruturas sinterizadas.

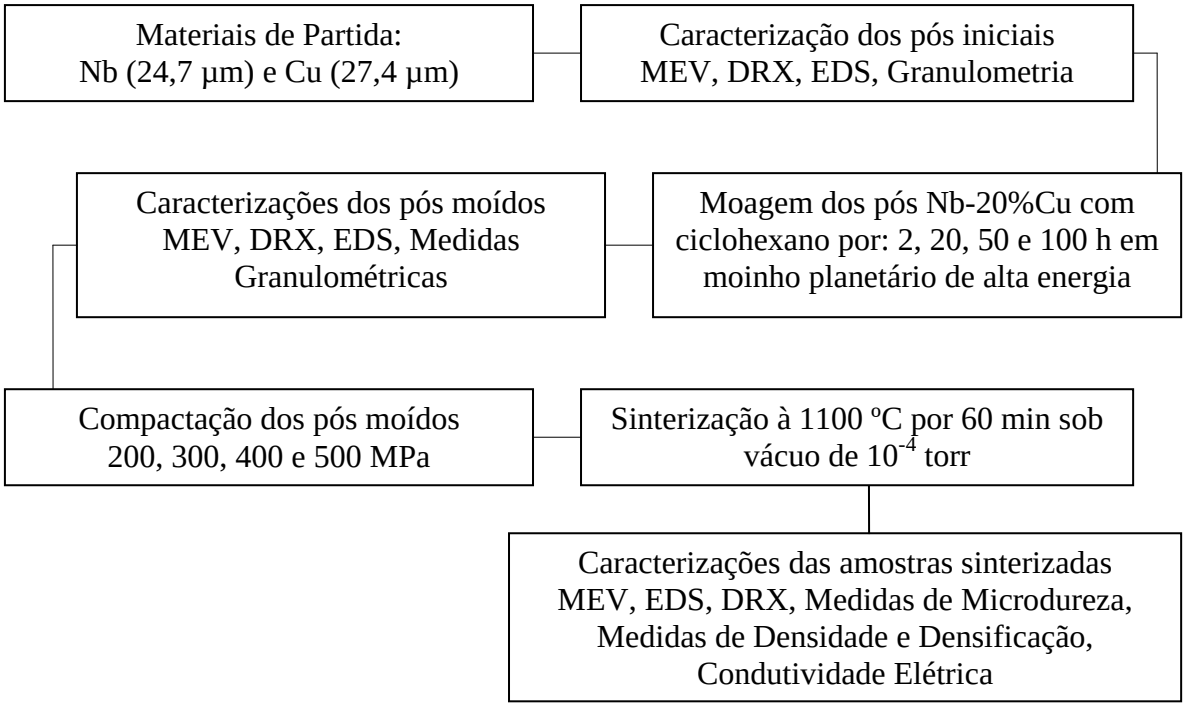

Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental usado na síntese e sinterização do compósito Nb-20%Cu.

3.1 Matérias-Primas

Um pó de Nb e outro de Cu foram usados para preparar pós compósitos Nb-20%Cu. As principais características de ambos os pós são apresentadas a seguir.

3.1.1 Pó de Nióbio - Nb

Um pó de nióbio com tamanho médio de partícula de 24,73 μm, fornecido pela Escola de Engenharia de Lorena – USP – SP, foi usado para produzir pós compósitos Nb-20%Cu nanocristalinos. A Figura 3.2 mostra a morfologia e distribuição das partículas do pó de Nb como recebido. Partículas grandes e com forma de paralelogramo são vistas. Um histograma da distribuição granulométrica do pó de Nb com forma bimodal é mostrado na Figura 3.3.

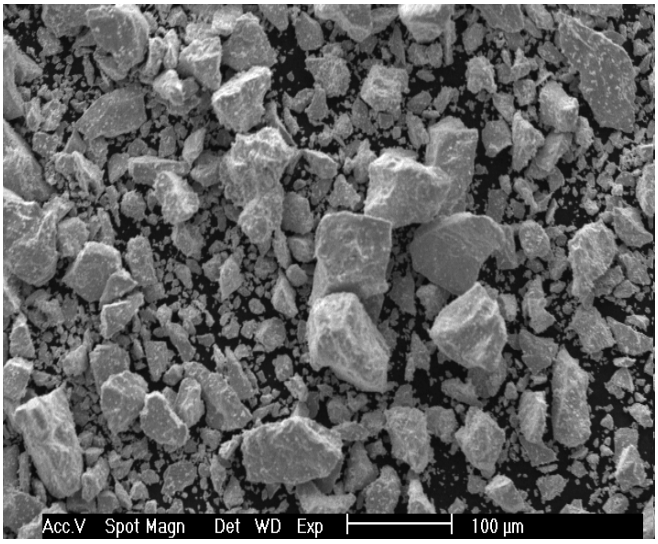

Figura 3.2 – Micrografia de elétrons secundários do pó de Nb como recebido, mostrando a morfologia e distribuição das suas partículas.

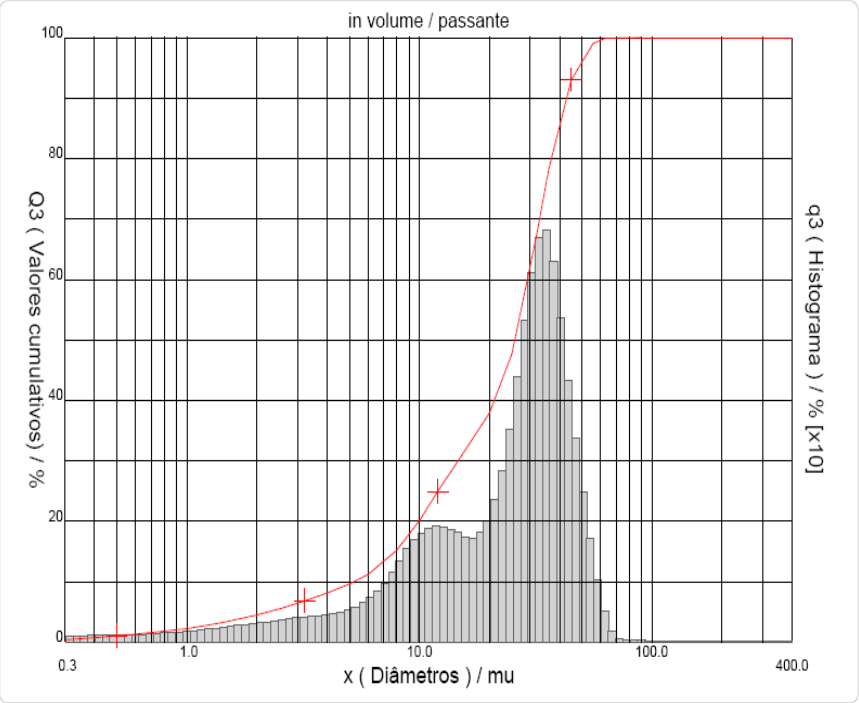

Figura 3.3 – Distribuição granulométrica do pó de Nb determinada por dispersão à laser em um equipamento Cilas.

3.1.2 Pó de Cobre Atomizado - Cu

O pó de cobre usado tem tamanho médio de 27,43 µm e foi obtido da Metalpó Indústria e Comércio Ltda. Uma micrografia mostrando a forma e distribuição das partículas do pó de Cu pode ser vista na Figura 3.4. Partículas com forma irregular e arredondadas, características de pós atomizados, são vistas. A Figura 3.5 mostra a distribuição unimodal das partículas de Cu.

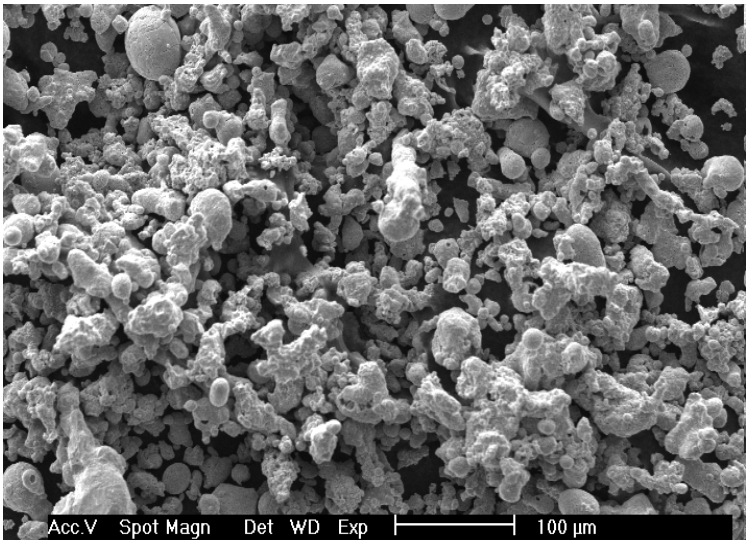

Figura 3.4 – Micrografia de elétrons secundários do pó de Cu como recebido, mostrando a morfologia e distribuição das suas partículas.

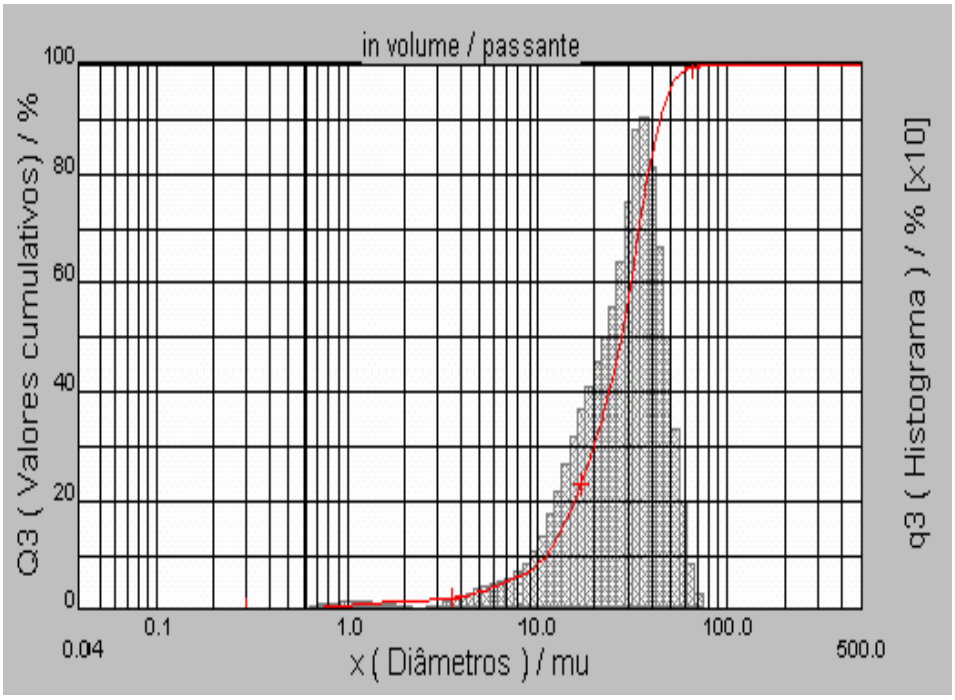

Figura 3.5 – Distribuição granulométrica do pó de Cu determinada por dispersão à laser em um equipamento Cilas.

3.2 Preparação dos Pós Compósitos de Nb-20%Cu

Para entender o efeito da moagem nas características dos pós Nb-Cu e a influência dos pós compósitos obtidos na densidade e na estrutura das amostras sinterizadas, duas técnicas

de preparação de pós (mistura mecânica e moagem de alta energia) foram usadas. O procedimento usado para preparar os pós de Nb-Cu por ambas as técnicas é descrito a seguir.

3.2.1 Mistura dos Pós de Nb e Cu

Pós de Nb e Cu na composição de 20% em massa de cobre foram colocados em um recipiente de vidro, o qual foi lacrado e agitado manualmente por cinco minutos. Após o processo de mistura, o pó foi caracterizado através de MEV, EDS e DRX. A Figura 3.6 mostra uma micrografia de elétrons retroespalhados de um pó Nb-20%Cu misturado. As partículas de Nb e Cu originais são facilmente discerníveis, pois durante o processo de mistura mecânica não há mudança na forma e tamanho das partículas.

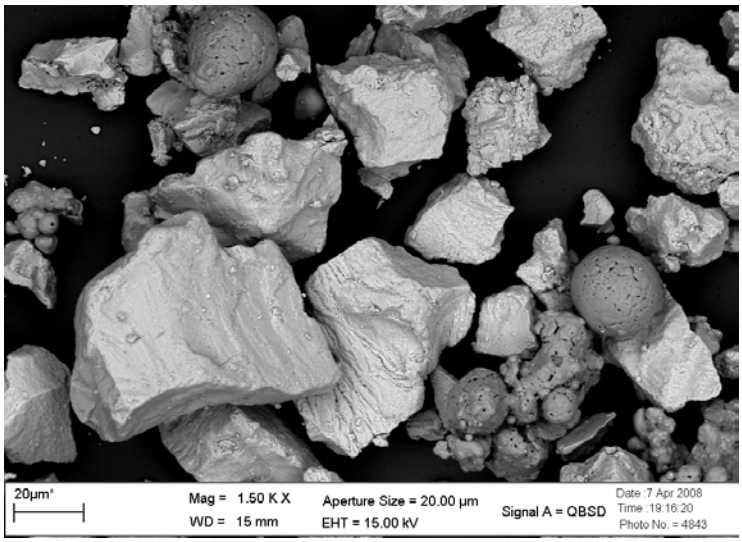

Figura 3.6 – Micrografia de elétrons retroespalhados de um pó Nb-20%Cu preparado por mistura mecânica.

3.2.2 Moagem de Alta Energia

Um moinho planetário *Pulverisette 7* de alta energia foi utilizado para preparar os pós compósitos Nb-20%Cu. O recipiente e quatro esferas com 15 mm de diâmetro e massa total de 95 g, ambos de metal duro, foram usados. Os pós e as esferas eram colocados no recipiente de moagem. Em seguida, preenchia-se o restante do volume com ciclohexano. Por fim, removia-se o ar aprisionado entre as esferas e os pós.

Uma massa de 15 g e uma razão em massa de pó para bolas de 1:6 foi usada para preparar as cargas de pós. A velocidade de moagem empregada foi de 5 unidades na escala de 1 a 10 vista no equipamento. Essa velocidade corresponde a aproximadamente 400 RPM, conforme tabela de conversão do equipamento. Este procedimento foi empregado na preparação de todas as cargas de pós. A Figura 3.7 mostra o moinho planetário, o recipiente e as esferas de moagem usados na moagem dos pós Nb-Cu. Este equipamento possui duas estações de trabalho, de forma que duas cargas de pós podem ser preparadas simultaneamente.

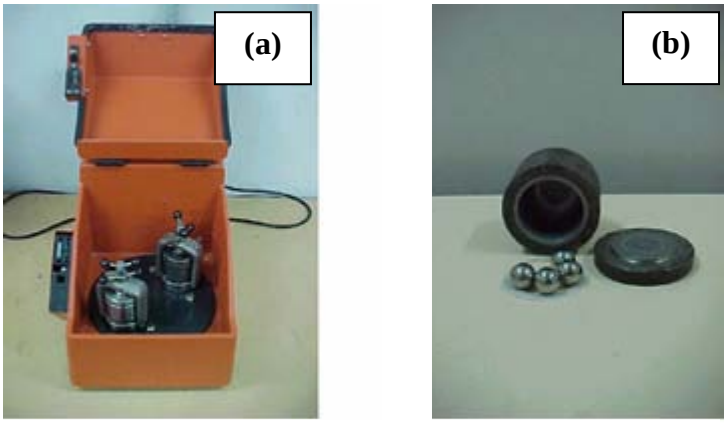

Figura 3.7 - Moinho planetário (a) e o recipiente com as quatro esferas de WC-Co (b) usados no processo de moagem dos pós de Nb-20%Cu.

Quatro cargas de pós Nb-20%Cu de 15 g cada foram preparadas por diferentes tempos de moagem: 2, 20, 50 e 100 horas; para se estudar a evolução da moagem e a influência desse processamento nas características das partículas desses pós. Análise de MEV, EDS, DRX, microdureza Vickers e medidas granulométricas por dispersão à laser foram usadas para caracterização dos pós.

3.3 Técnicas de Caracterização dos Pós

3.3.1 Distribuição do Tamanho de Partículas

A distribuição do tamanho de partículas e o tamanho médio das partículas dos pós foram medidos em um granulômetro à laser CILAS 920. Uma quantidade de 0,5 g de pó, disperso em um meio contendo água e detergente, na proporção de 400 ml de água para 10 gotas de detergente foi usado.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia, a dispersão das fases, e o tamanho de partícula dos pós de partida e dos pós processados em moinho de alta energia, bem como das estruturas das amostras sinterizadas, foram observadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura modelo PHILIPS XL30. Neste equipamento, foram obtidas imagens utilizando os detectores de Elétrons Secundários (SE – *Secondary Electrons*) e de Elétrons Retroespalhados (BSE – *Backscattered Electrons*).

Para identificar a presença de contaminação advinda do recipiente e dos corpos de moagem, a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*) também foi utilizada.

3.3.3 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X foi utilizada para detectar as fases presentes e obter informações sobre a rede cristalina de ambos os pós de Nb e Cu durante a moagem.

Todas as análises de DRX foram efetuadas em um difratômetro Shimadzu XRD-6000. A radiação utilizada foi a Cu K_α com comprimento de onda 1,5418 Å, uma varredura angular (2θ) de 30º a 95º, com velocidade de 2º/min e um passo de 0,02º.

Além disso, também o tamanho médio de cristalito δ, determinado através da Equação 3.2, e a microdeformação da rede ε, obtida a partir da Equação 3.3, foram calculados usando os dados obtidos da análise de DRX.

A distância entre planos atômicos é determinada usando a lei de Bragg através da relação:

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \operatorname{sen}\theta \tag{3.1}$$

Onde: λ é o comprimento de onda da radiação do material usado no difratômetro, d é a distancia entre os planos, e θ é o ângulo de Bragg correspondente.

O tamanho de cristalito δ é calculado pela fórmula de Scherrer da Equação 3.2 e a microdeformação ε é calculada através do método de Williamson-Hall da Equação 3.3 (2003; KLUG et al., 1974; BRUNDLE, 1992; BOWDEN et al., 1991):

$$\delta = \frac{0{,}9\lambda}{B\cos\theta}\,[\text{Å}] \tag{3.2}$$

$$B\cos\theta = \frac{0{,}9\lambda}{\delta} + (2\varepsilon)\sin\theta \qquad (3.3)$$

Onde: λ é o comprimento de onda da radiação do material usado no difratômetro, θ é o ângulo de Bragg correspondente, B é a largura total à meia altura de um pico de difração, δ é o tamanho dos cristalitos, e ε é a microdeformação da rede.

A análise de DRX também foi usada para detectar a presença de óxidos nas estruturas sinterizadas. Além da contaminação por WC e Co, advindos do recipiente e dos meios de moagem, a contaminação dos pós por oxigênio durante a moagem também deve ser evitada.

3.4 Compactação dos Pós

Os pós preparados foram compactados em uma matriz metálica de aço-ferramenta. Amostras com forma cilíndrica de 8 mm de diâmetro e 2,50 ± 0,50 mm de altura foram compactadas uniaxialmente em uma prensa hidráulica, conforme visto na Figura 3.8. Para averiguar o efeito da pressão de compactação na sinterização e na estrutura dos pós Nb-20%Cu nanocristalinos, todos os pós moídos foram prensados sob quatro diferentes pressões: 200, 300, 400 e 500 MPa.

Durante a compactação, a força exercida sobre os pós foi aplicada de forma lenta e gradual e cada amostra permaneceu submetida à carga durante 2 minutos. As etapas de alívio da força e de retirada da amostra da matriz também foram executadas de forma lenta e cuidadosa, para evitar ou minimizar a produção de fissuras nos corpos compactados.

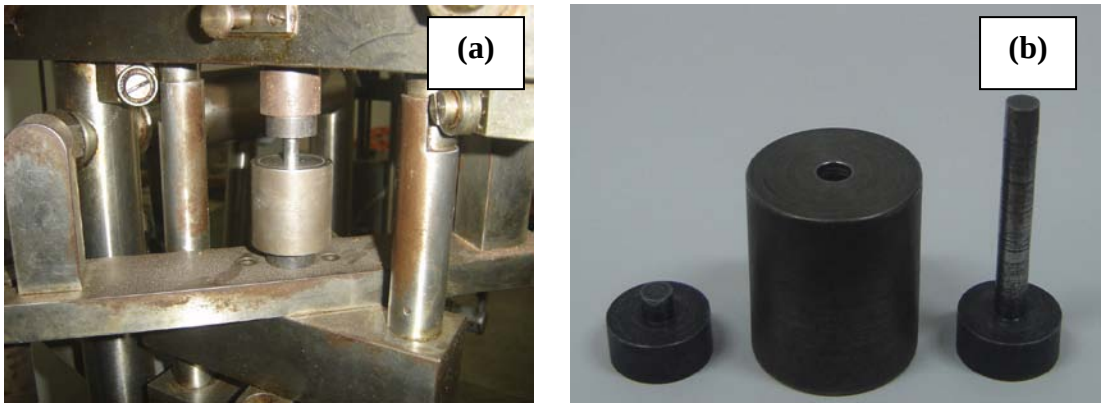

Figura 3.8 – Imagens da prensa e da matriz durante a compactação (a) e da matriz cilíndrica usada para compactação dos pós Nb-20%Cu (b).

3.5 Medidas de Densidade e Densificação

As densidades das amostras compactadas (d_i) e sinterizadas (d_f) foram calculadas usando o método geométrico (massa/volume). Um micrômetro com uma precisão de ± 0,005 mm e uma balança analítica padrão com uma precisão de ± 0,0001 g foram usados para efetuar as medidas das dimensões e da massa, respectivamente, das amostras compactadas e sinterizadas.

A Equação 3.4 foi usada para calcular a densificação das amostras durante a sinterização. Nesta equação, o termo d_t é a densidade teórica da composição de todos os pós preparados. Ele é, neste caso, a média ponderada das densidades teóricas de Nb e Cu, levando em conta os teores percentuais de 80% em massa de Nb e 20% em massa de Cu.

$$densificação = \left| \frac{d_f - d_i}{d_t - d_i} \right| x100(\%) \qquad 3.4$$

3.6 Sinterização em Forno Resistivo à Vácuo

Os compactados de pós Nb-20%Cu moídos por 2, 20, 50 e 100 horas e prensados respectivamente a 200, 300, 400 e 500 MPa foram sinterizados em um forno resistivo *Centorr VI*.

Uma placa de alumina foi usada como suporte durante a sinterização das amostras, colocadas no interior da câmara do forno (Figura 3.9). Após o fechamento da câmara de vácuo, gás argônio de alta pureza é introduzido para purgar o ar atmosférico. Em seguida, interrompe-se o fluxo do argônio e faz-se o vácuo.

Amostras de Nb-20%Cu foram sinterizadas à 1100 ºC sob um tempo de isoterma de 60 minutos. A taxa de aquecimento usada em todos os experimentos de sinterização foi de 10 ºC/min. Durante o resfriamento, a taxa empregada foi de 25 ºC/min. Em todos os processos realizados, a sinterização das amostras foi efetuada sob vácuo de 10^{-4} torr.

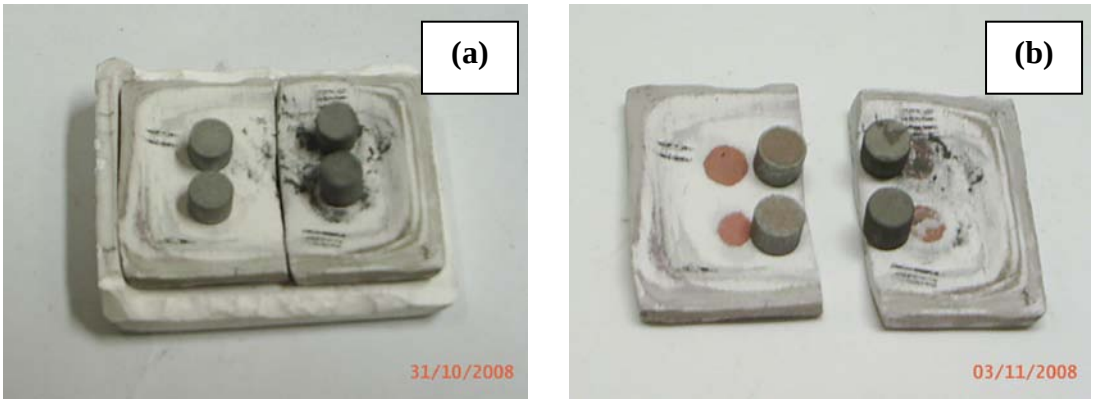

Figura 3.9 – Compactados de pós Nb-20%Cu moídos por 2 horas e prensados à 200, 300, 400 e 500 MPa sobre as placas de alumina antes (a) e após (b) a sinterização à 1100 ºC por 60 minutos.

3.7 Medidas de Condutividade Elétrica

As medidas de condutividade elétrica das amostras sinterizadas foram efetuadas usando um dispositivo com placas paralelas de prata pura, apoiadas por placas de resina e fixadas por parafusos. A amostra é presa entre essas placas de prata, as quais são conectadas por cabos a uma Ponte LCR Meter 4262A da *Hewlett Packard*. A resistência elétrica das amostras foi medida através da ponte LCR e a resistividade então calculada usando a Equação 3.5. Dez medidas de resistência elétrica foram efetuadas para cada amostra sinterizada e duas amostras de cada pó moído e para cada pressão de compactação foram usadas, de forma que os valores de condutividade elétrica apresentados são valores médios.

A resistência elétrica depende da resistividade e da geometria da amostra. Então, de acordo com a Equação 3.5, a resistência elétrica *R* é dada por:

$$R = \rho \frac{L}{A} \qquad 3.5$$

Onde ρ é a resistividade, *L* é a altura da amostra e *A* é a área da seção transversal. Com a obtenção do valor de *R*, calcula-se o valor da resistividade ρ.

Como a condutividade elétrica σ é o inverso da resistividade elétrica ρ, o valor da condutividade elétrica das amostras foi calculado usando a Equação 3.6.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \qquad 3.6$$

3.8 Medidas de Microdureza

Medidas de microdureza Vickers foram efetuadas nas amostras sinterizadas usando um microdurômetro digital HVS – 100 *PANTEC*. Um penetrador de diamante foi usado para efetuar as medidas de microdureza das amostras sinterizadas, com uma carga de 0,098 N (10 gf) durante um intervalo de 15 segundos. Em cada amostra foram realizadas dez impressões para caracterizar a microdureza Vickers.

Capítulo 4:
Resultados e Discussão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para apresentar os resultados numa sequência lógica e organizada, este capítulo foi dividido em cinco partes. A primeira parte apresenta os resultados das caracterizações dos pós compósitos Nb-20%Cu, permitindo avaliar a evolução de sua formação. A segunda parte discute as densidades das amostras compactadas e sinterizadas, bem como, a densificação. Na terceira parte, por meio das imagens de MEV, observa-se a forma, tamanho e formação das partículas compósitas, bem como, a dispersão das fases constituintes nas amostras sinterizadas. A quarta parte apresenta os valores da condutividade elétrica das amostras e os respectivos fatores que a influenciam. Por fim, a quinta parte avalia a propriedade de microdureza e busca correlacioná-la com os parâmetros de obtenção das amostras.

4.1 Parte 1: Efeitos da MAE na Formação das Partículas Compósitas Nb-20%Cu

Nesta primeira parte do capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos com as técnicas de caracterização dos pós compósitos. Inicialmente, estão dispostos os resultados da distribuição do tamanho das partículas dos pós Nb-20%Cu. Posteriormente, avaliou-se a evolução da moagem por meio das imagens de MEV e, por último, o emprego de DRX permitiu complementar as informações sobre os efeitos da evolução da MAE nos pós compósitos.

4.1.1 Efeito da MAE no Tamanho das Partículas

Na Figura 4.1 são apresentados os resultados sob a forma de gráfico, da distribuição granulométrica das partículas dos pós compósitos, obtidos pela técnica de Granulomeria à LASER.

A avaliação dos gráficos em sequência, permitiu verificar que, como esperado, o tamanho médio das partículas diminuiu com o tempo de moagem. Já a amplitude da distribuição do tamanho das partículas diminuiu até o tempo de 50 horas de moagem. A partir daí, esta se manteve constante, mesmo para uma pequena redução no tamanho médio das partículas.

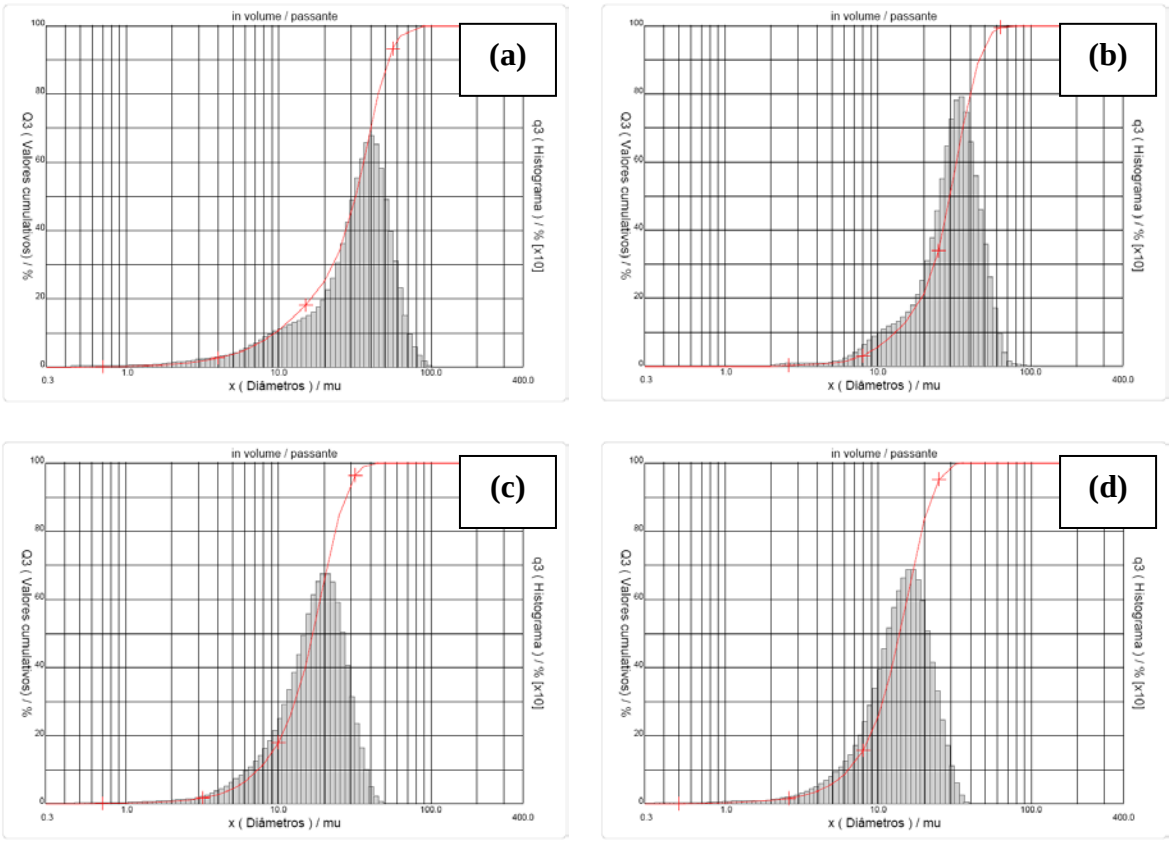

Figura 4.1 – Distribuição granulométrica das partículas compósitas de Nb-20%Cu após 2 (a), 20 (b), 50 (c) e 100 horas (d) de moagem em moinho planetário de alta energia.

Os valores do tamanho médio das partículas compósitas com relação ao tempo de moagem, são apresentados na Figura 4.2.

Se compararmos com os tamanhos médios dos materiais de partida (Nb - 24,73 µm e Cu - 27,43 µm), percebe-se que após duas horas de moagem, o tamanho médio das partículas compósitas formadas já é maior que o das partículas iniciais.

Durante a moagem, as colisões entre as partículas de Nb e Cu entre si, e com os corpos de moagem, causam deformação, soldagem à frio e fratura das partículas. Inicialmente, os processos de deformação e soldagem à frio da fase mole (Cu) se sobrepõem ao processo da fratura. Isto produz um aumento no tamanho das partículas, conforme se verifica após duas horas de moagem.

Com o prosseguimento da moagem até 50 horas, a fase mole é deformada significativamente, enquanto a fase dura (Nb) é fragmentada e dispersa nesta fase mole. O material está então encruado e as partículas compósitas tornam-se duras, frágeis e

quebradiças. Nesta fase, há ainda uma significativa redução no tamanho médio dessas partículas.

Após 50 horas de moagem, as partículas se aproximam de um tamanho limite. O processo de moagem é praticamente estabilizado quanto à diminuição do tamanho de partícula, ou seja, esta diminuição torna-se insignificante em relação ao tempo de moagem.

Esta descrição está de acordo com os mecanismos de formação de partículas do sistema dúctil-frágil.

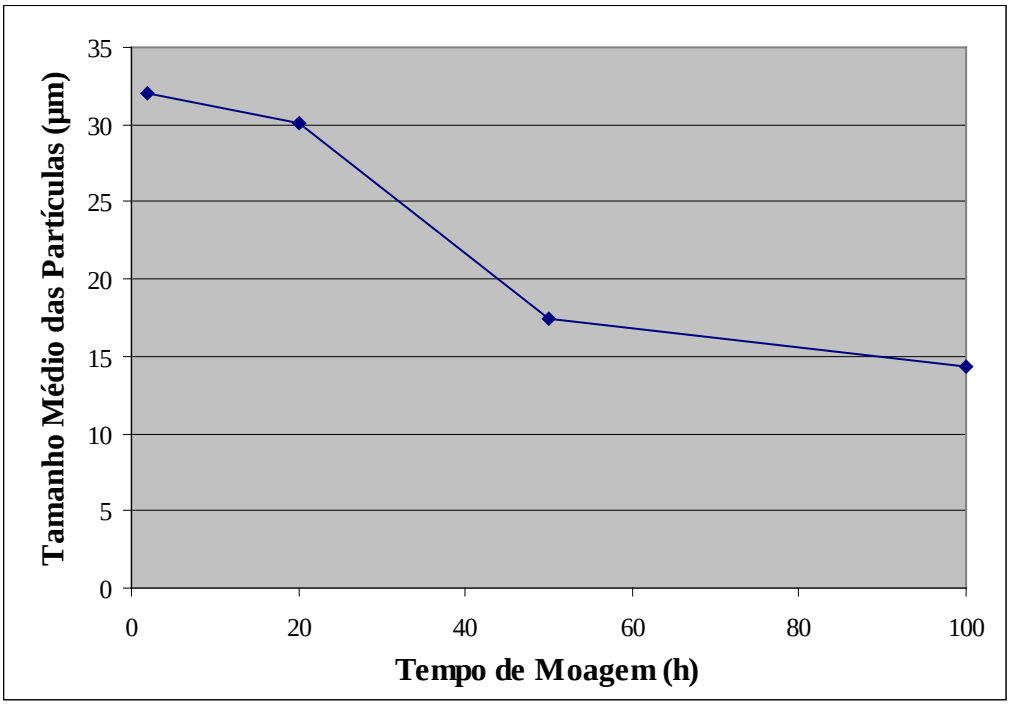

Figura 4.2 - Evolução das Dimensões Médias das Partículas com o Tempo de Moagem.

4.1.2 Influência da MAE na Morfologia das Partículas

A Figura 4.3 mostra as micrografias obtidas por MEV (elétrons secundários) dos pós compósitos moídos por respectivamente 2, 10, 20, 50 e 100 horas.

Observando-se as imagens em sequência, fica evidente a diminuição do tamanho médio das partículas compósitas, com a evolução da moagem.

Outro aspecto que pode ser observado é a distribuição do tamanho das partículas. Na Figura 4.3 (a) há uma dispersão bastante acentuada entre partículas pequenas e grandes, o que está de acordo com o gráfico da Figura 4.1 (a). Com a evolução da moagem, percebe-se que

há uma redução na amplitude da distribuição do tamanho das partículas, ou seja, as dimensões destas tornam-se mais homogêneas.

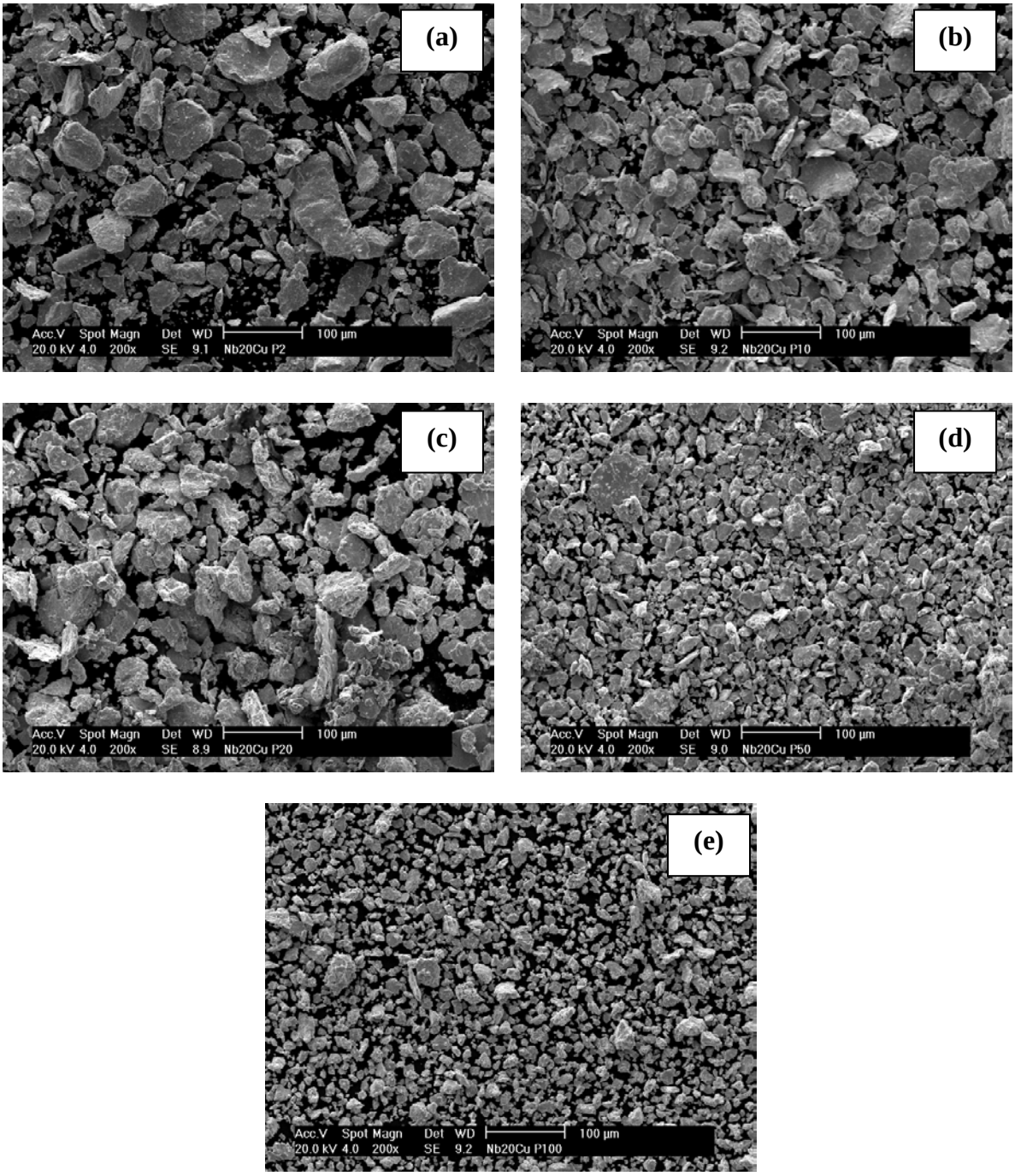

Figura 4.3 – Imagens de MEV (SE) evidenciando a redução das dimensões e a distribuição do tamanho das partículas dos pós moídos por 2 (a), 10 (b), 20 (c), 50 (d) e 100 horas (e).

4.1.3 Influência da MAE na Formação das Partículas Compósitas

Na Figura 4.4 são mostradas as micrografias obtidas por MEV (elétrons retro-espalhados) dos pós compósitos, agora enfocando a formação das partículas compósitas.

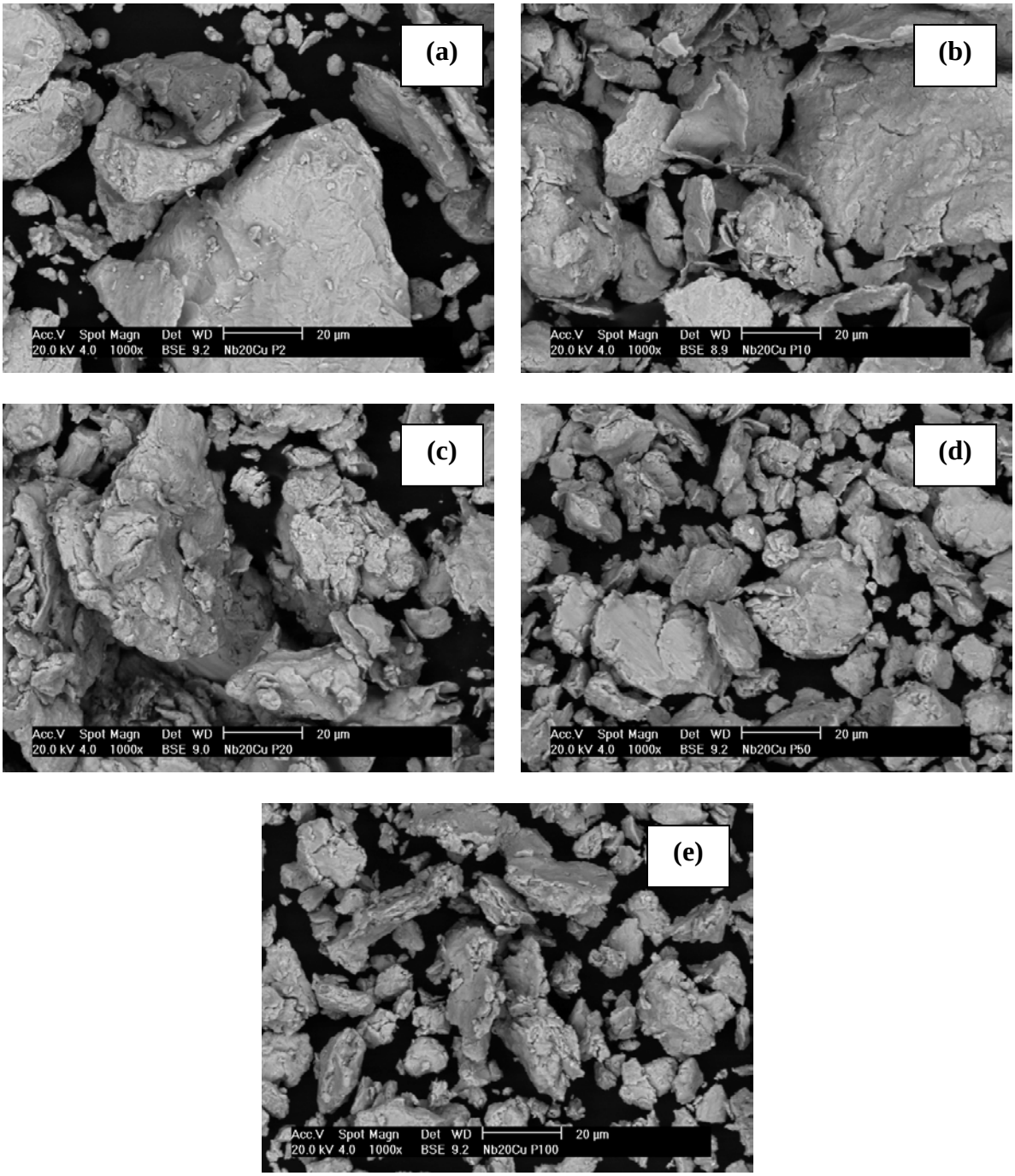

Figura 4.4 – Imagens obtidas por MEV (BSE) evidenciando a formação das partículas dos pós compósitos, moídos por 2 (a), 10 (b), 20 (c), 50 (d) e 100 horas (e).

As duas fases presentes (Nb e Cu), ficam evidentes separadamente até o tempo de moagem de duas horas. Com 10 horas de moagem, já se percebem os efeitos da MAE nas partículas, através do formato de placas típicas do amassamento. A partir de 20 horas de moagem, as imagens mostram que as partículas são nitidamente formadas por camadas alternadas, as quais sofreram soldagem à frio. Com 100 horas de moagem há uma maior homogeneidade e também um maior refinamento no tamanho das partículas compósitas

Na moagem de alta energia por longo tempo, é esperada a contaminação dos pós pelo desgaste dos corpos de moagem ou das paredes do recipiente. Contudo, nenhuma contaminação pelo desgaste dos elementos das esferas ou do recipiente de moagem (WC e Co), é detectada. As Figuras 4.5 mostram os resultados de EDS das partículas de pós moídos por, respectivamente, 50 e 100 horas.

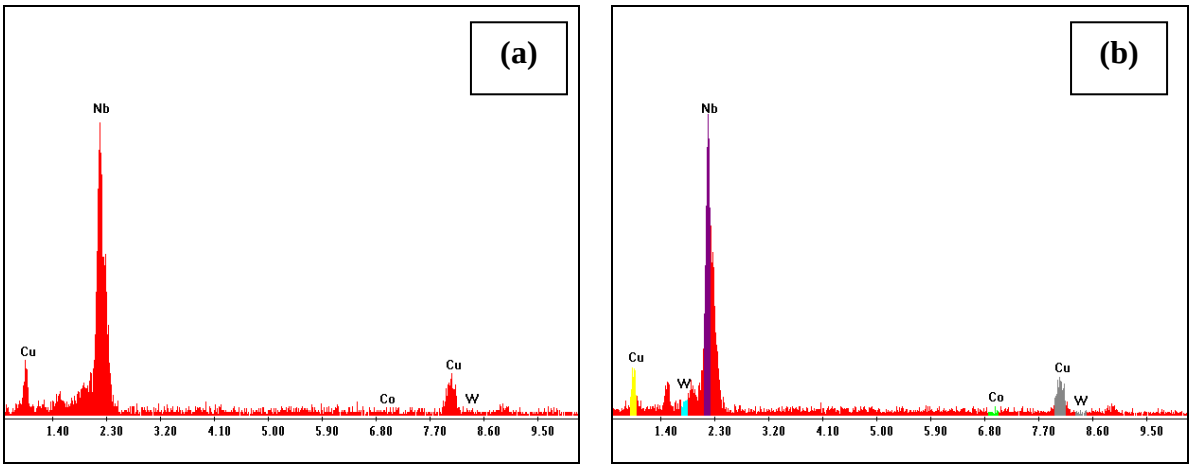

Figura 4.5 – Composição química elementar obtida por EDS para pós compósitos moídos por 50 (a) e 100 horas (b).

4.1.4 Efeitos da MAE na Estrutura Cristalina das Fases Nb e Cu

Os difratogramas de raios-X dos pós metálicos de partida e após diferentes tempos de moagem, são mostrados na Figura 4.6. Nestes, somente são identificados os picos de difração correspondentes às fases presentes, com os respectivos planos cristalinos. Ou seja, por esta técnica, não há a presença de qualquer contaminação, nem formação de óxidos.

Como era esperado, os pós moídos por um maior número de horas exibem picos com menor altura e maior alargamento. Para a fase Cu, após a moagem de 100 horas, praticamente não há mais difração de algum plano, o que permite afirmar que houve a amorfização desta fase.

A análise dos difratogramas mostra que a MAE produz maior distorção na rede cristalina da fase dúctil (Cu) do que na rede da fase mais dura (Nb). Durante a moagem, as duas fases são severamente deformadas devido às colisões entre as partículas e as esferas de moagem. Desde o início até o final da moagem, as colisões das esferas contra as partículas de pó produzem uma deformação muito mais intensa no Cu do que no Nb. Isto é detectado pelo alargamento dos picos de difração e pela redução, até a eliminação, das intensidades.

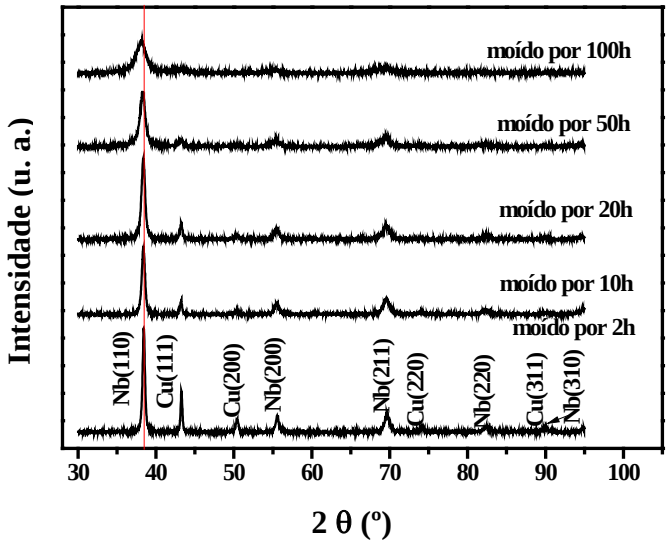

Figura 4.6 – Difratogramas das partículas compósitas.

Observa-se ainda nos difratogramas, o desvio para a esquerda no pico de maior intensidade do Nb. Isto está associado tanto à solução do Cu no Nb, como ao encruamento do Nb durante a moagem.

4.1.4.1 Efeitos da MAE no Tamanho de Cristalito e na Microdeformação da Rede das Fases Nb e Cu

A difração de raios-X também foi utilizada para avaliar o tamanho de cristalito e a microdeformação da rede de ambas as fases. Sabe-se que o refino dos cristalitos e a microdeformação da rede durante a moagem, são causadas pela deformação mecânica provocada no pó.

Na Figura 4.7 verifica-se o rápido decréscimo do tamanho de cristalito nas 20 horas iniciais da moagem para as duas fases. Após este período, a redução deste parâmetro não

ocorre mais de forma tão acentuada. Para a fase Cu, a taxa de diminuição do tamanho de cristalito é mais intensa do que para a fase Nb.

Pode-se dizer que, para o Cu, o processo de deformação se sobrepõe ao processo de fratura, devido à ductilidade desta fase. Então, a distorção da rede cristalina do Cu, ou o refino dos seus cristalitos, é maior que àquela sofrida pelos cristalitos do Nb

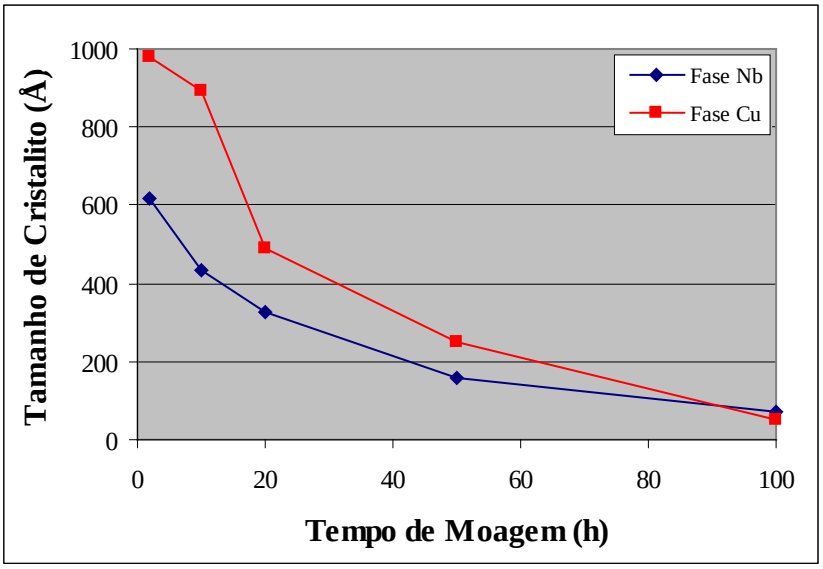

Figura 4.7 – Evolução do tamanho de cristalito das fases Nb e Cu durante a moagem.

O outro parâmetro avaliado a partir da técnica de DRX é a microdeformação da rede. Na Figura 4.8, para a fase Nb, percebe-se que a microdeformação avança significativamente até as 10 horas iniciais da moagem. A partir daí, os valores sofrem apenas um pequeno acréscimo. Para a fase Cu, que é bem mais dúctil, fica evidente o aumento da microdeformação até as 50 horas de moagem.

Para o tempo de moagem de 100 horas, quando sabe-se que o cobre sofreu amorfização, o valor apresentado foi obtido após quatro iterações de ajustes, revelando a grande dificuldade em sua determinação.

A deformação de rede das fases Nb e Cu foi observada em relação ao seu nível de tensão residual inicial.

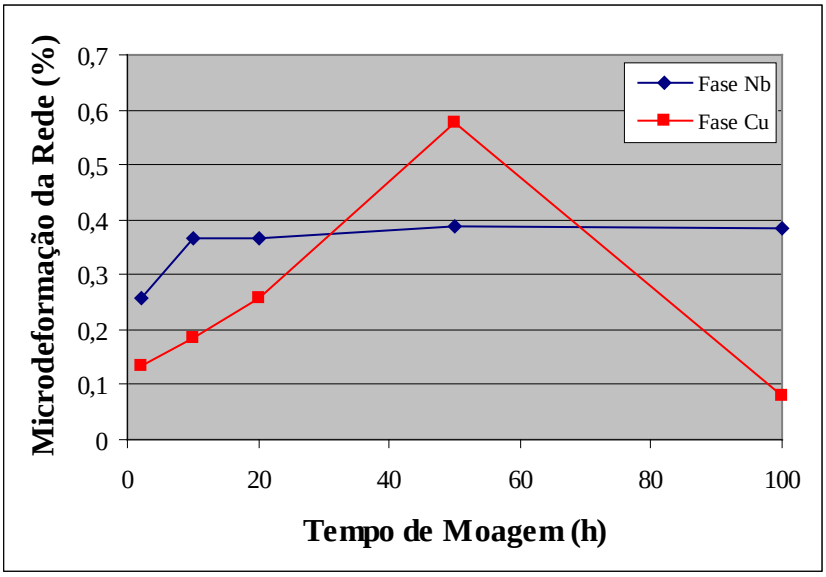

Figura 4.8 – Microdeformação da rede das fases Nb e Cu durante a moagem.

4.2 Parte 2: Avaliação das Densidades e Densificação

Nesta parte, são apresentados e discutidos os resultados das densidades das amostras compactadas e, em seguida, das amostras sinterizadas, bem como, da densificação ocorrida no processo de sinterização.

A base de comparação de todos os dados de densidade apresentados é a densidade teórica da liga Nb-20%Cu, de valor igual a 8,648 g/cm^3. Este valor é obtido levando em conta a média ponderada das densidades das duas fases componentes, ou seja, o percentual de cada uma das fases é aplicado ao valor da densidade.

Todos os valores de densidade são apresentados então, como valores percentuais da densidade teórica da liga. O mesmo procedimento é adotado para os valores da densificação.

4.2.1 Influência do Tempo de Moagem e da Pressão de Compactação na Densidade das Amostras

A Figura 4.9 mostra a evolução da densidade relativa das amostras compactadas, em relação ao tempo de moagem dos pós compósitos e à pressão de compactação. Como esperado, a densidade das amostras compactadas aumenta para valores maiores da pressão de compactação. Isto ocorre porque o aumento da pressão produz vínculos interpartículas mais

fortes e o fechamento de poros. Em consequência, a área superficial livre da estrutura diminui e a densidade aumenta.

Já a densidade diminui significativamente com o aumento do tempo de moagem. Ocorre que, durante a moagem de alta energia, as partículas de Nb e Cu sofrem um intenso processo de deformação e fratura. Como a deformação produz encruamento no material, quanto maior o tempo de moagem, mais encruadas ficam as partículas. Além disso, o tamanho de partícula sofre uma redução significativa durante a MAE. Portanto, estes processos contribuem para o aumento da incompressibilidade dos pós compósitos e, consequentemente, para a diminuição de densidade dos pós moídos por maiores períodos.

As amostras dos pós moídos por 50 e 100 horas, compactadas nas pressões de 200 e 300 MPa, geralmente sofrem a formação de trincas durante o alívio da tensão e ejeção da amostra da matriz. Este é outro fator que altera os valores da densidade das amostras obtidas com esta combinação de parâmetros.

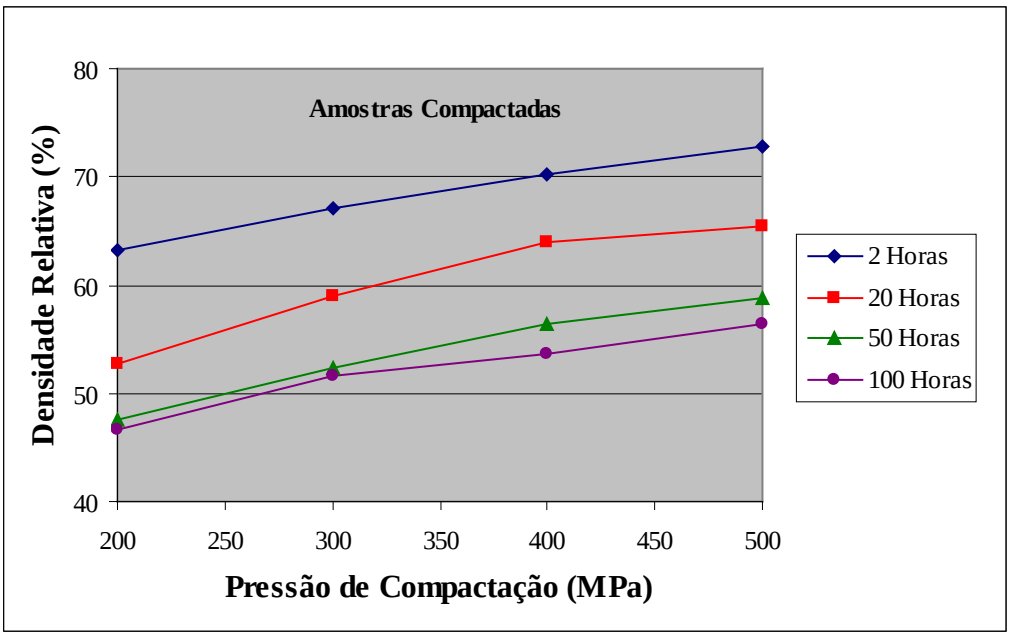

Figura 4.9 – Densidade relativa das amostras compactadas, em função da pressão de compactação e do tempo de moagem.

A Figura 4.10 mostra a evolução da densidade relativa das amostras sinterizadas, em relação à pressão de compactação e ao tempo de moagem dos pós compósitos. Assim como para as amostras compactadas, a densidade relativa aumenta com a pressão de compactação, e diminui com o aumento do tempo de moagem.

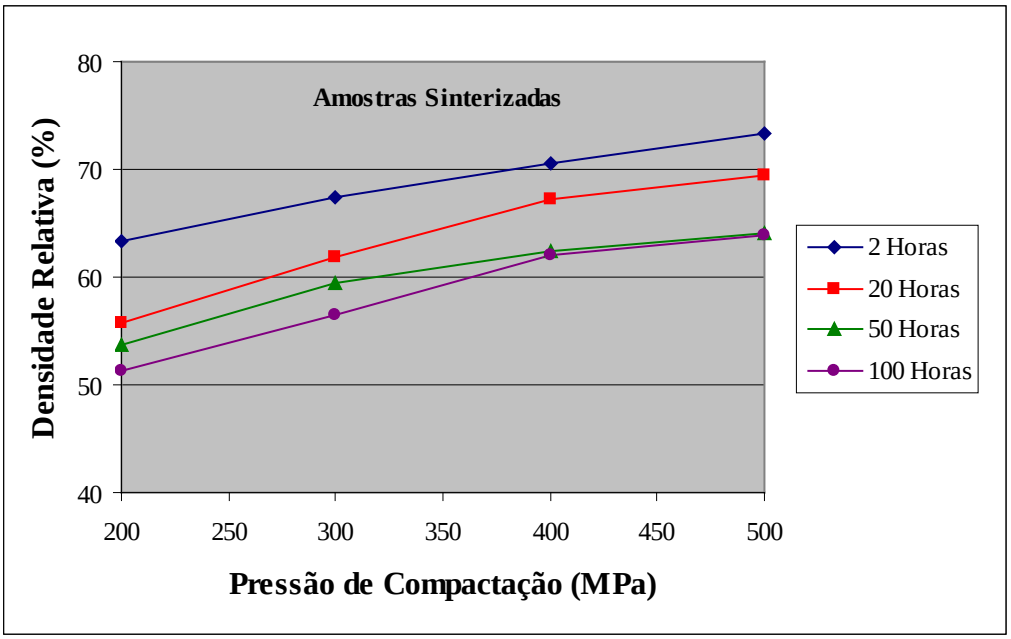

Figura 4.10 – Densidade relativa das amostras sinterizadas à 1100 ºC por uma hora, em função da pressão de compactação e do tempo de moagem.

4.2.2 Avaliação da Densificação

A densificação em percentual da densidade teórica, que ocorre no processo de sinterização, pode ser vista na Figura 4.11. Com exceção da amostra do pó moído por duas horas e compactado à 200 MPa, todas as outras amostras apresentaram aumento de densidade. De forma geral, as amostras obtidas de pós moídos por períodos mais longos densificaram mais. A inversão das curvas para os pós moídos por 50 e 100 horas foi um resultado inesperado, mas explica-se pela formação de trincas (vistas na imagens de MEV no item 4.3), que afetam os valores da densidade relativa.

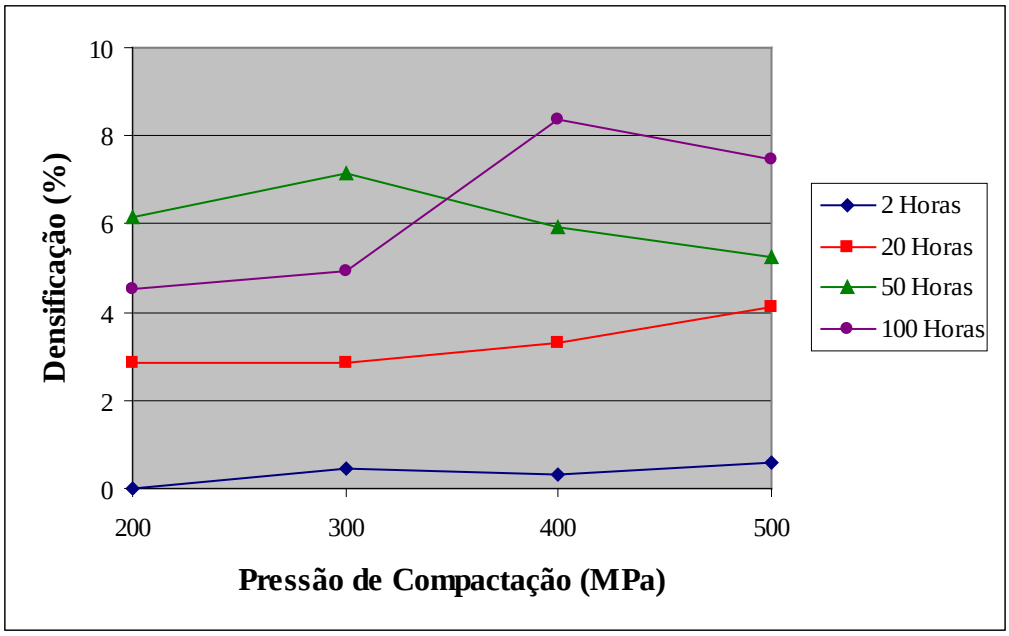

Figura 4.11 – Densificação das amostras após a sinterização à 1100 ºC por uma hora, em função da pressão de compactação e do tempo de moagem.

4.3 Parte 3: Análise das Microestruturas das Amostras Sinterizadas

Nesta parte são apresentadas as imagens das microestruturas das amostras sinterizadas, obtidas por MEV. A partir destas, são discutidos aspectos como a dispersão das fases e a morfologia, na região do centro e também, na periferia das amostras.

4.3.1 Microestruturas das Amostras

Na Figura 4.12 são mostradas imagens de MEV da microestrutura de amostras sinterizadas. Estas foram obtidas de pós moídos por 2 (a) e (b), 20 (c) e (d), 50 (e) e (f) e 100 horas (g) e (h), e todas foram compactadas à 200 MPa e sinterizadas à 1100 ºC. As imagens (a), (c), (e) e (g) apresentam um menor aumento. Nestas percebe-se uma região central mais densa e homogênea e, nas bordas, uma região com mais poros. Com o aumento do tempo de moagem, há um refinamento das partículas na microestrutura e, para os pós moídos por 50 e 100 horas, nota-se a presença de trincas, as quais dificultam a avaliação da densidade e também da densificação. Já as imagens (b), (d), (f) e (h) são pormenores da região central das amostras anteriores. Para amostras obtidas do pó moído por duas horas, vê-se partículas de Nb intercaladas com lagos escuros de Cu e porosidades. A partir do tempo de moagem superior a

20 horas, já não há mais lagos de Cu e sim, partículas compósitas, onde o Cu apresenta-se em camadas alternadas com o Nb.

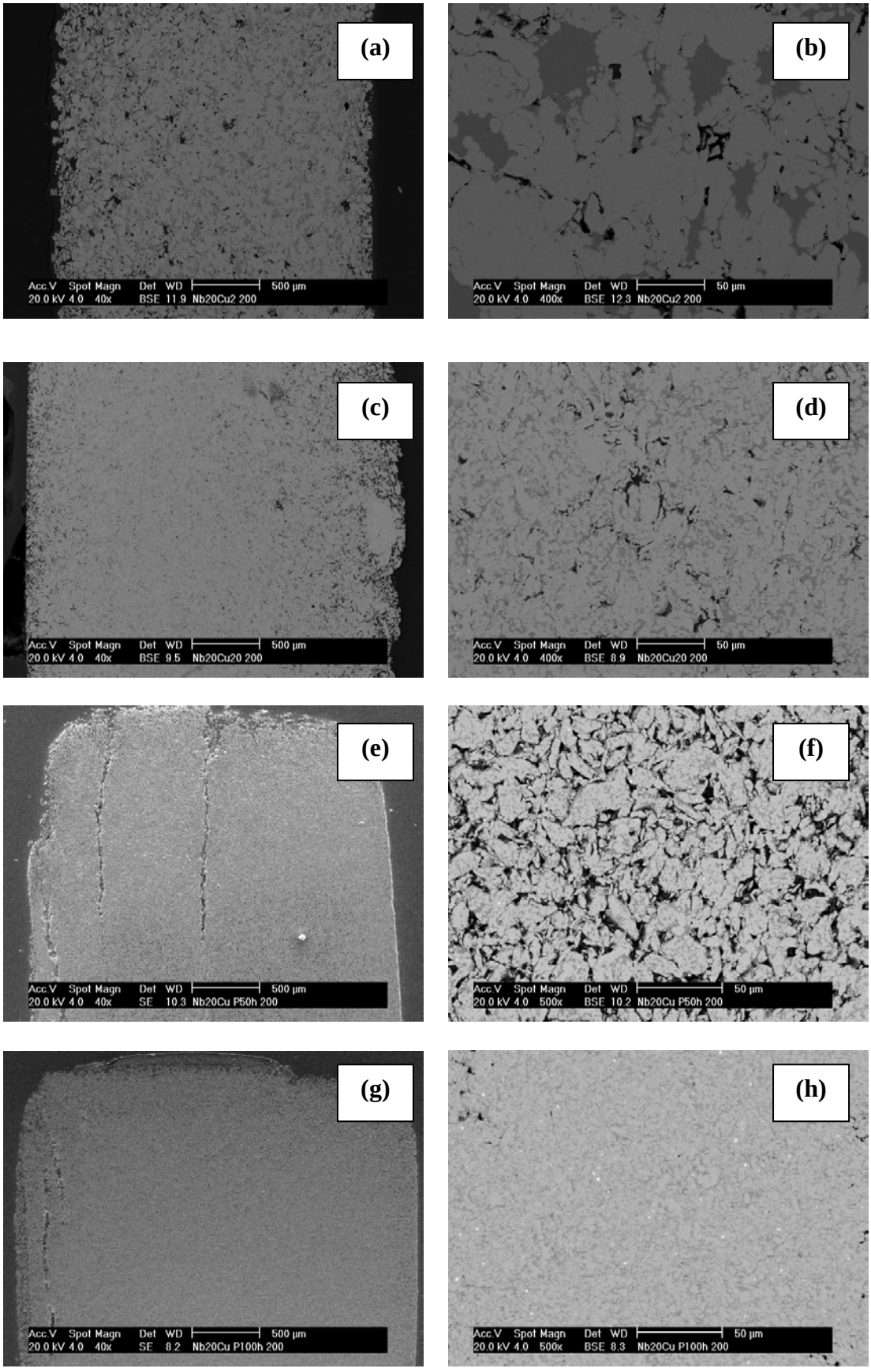

Figura 4.12 – Imagens de MEV de amostras sinterizadas, obtidas de pós moídos por 2 (a) e (b), 20 (c) e (d), 50 (e) e (f) e 100 horas (g) e (h), compactadas à 200 MPa.

Na Figura 4.13 são mostradas imagens de MEV da microestrutura de amostras sinterizadas, compactadas agora à 500 MPa. Estas foram obtidas de pós moídos por 2 (a) e (b), 20 (c) e (d), 50 (e) e (f) e 100 horas (g) e (h) e sinterizados à 1100 ºC. As imagens (a), (c), (e) e (g) apresentam um menor aumento. Nestas percebe-se que a maior pressão de compactação produziu amostras com menor pososidade. A região das bordas também apresenta-se com menor espessura da camada porosa. Mesmo uma maior pressão de compactação não evitou a formação de trincas, devido à dificuldade de se compactar e, principalmente de retirar as amostras do pó compósito mais refinado. Então, sabe-se que o lado da amostra com trincas, é o lado onde foi aplicada a força do êmbolo, já que, estes defeitos se originam quando há o alívio da força.

Nas imagens (b), (d), (f) e (h), apresentando pormenores da região central, também é visível a redução da porosidade, se compararmos às imagens da Figura 4.12.

Uma estrutura mais refinada e homogênea é produzida quando os pós são moídos por pelo menos 20 horas. Esses pós são formados por partículas onde a fase Nb está mais finamente dispersa na fase Cu. Pós produzidos com este tipo de partículas são mais sinterizáveis. O que se reflete também na maior densificação destes pós.

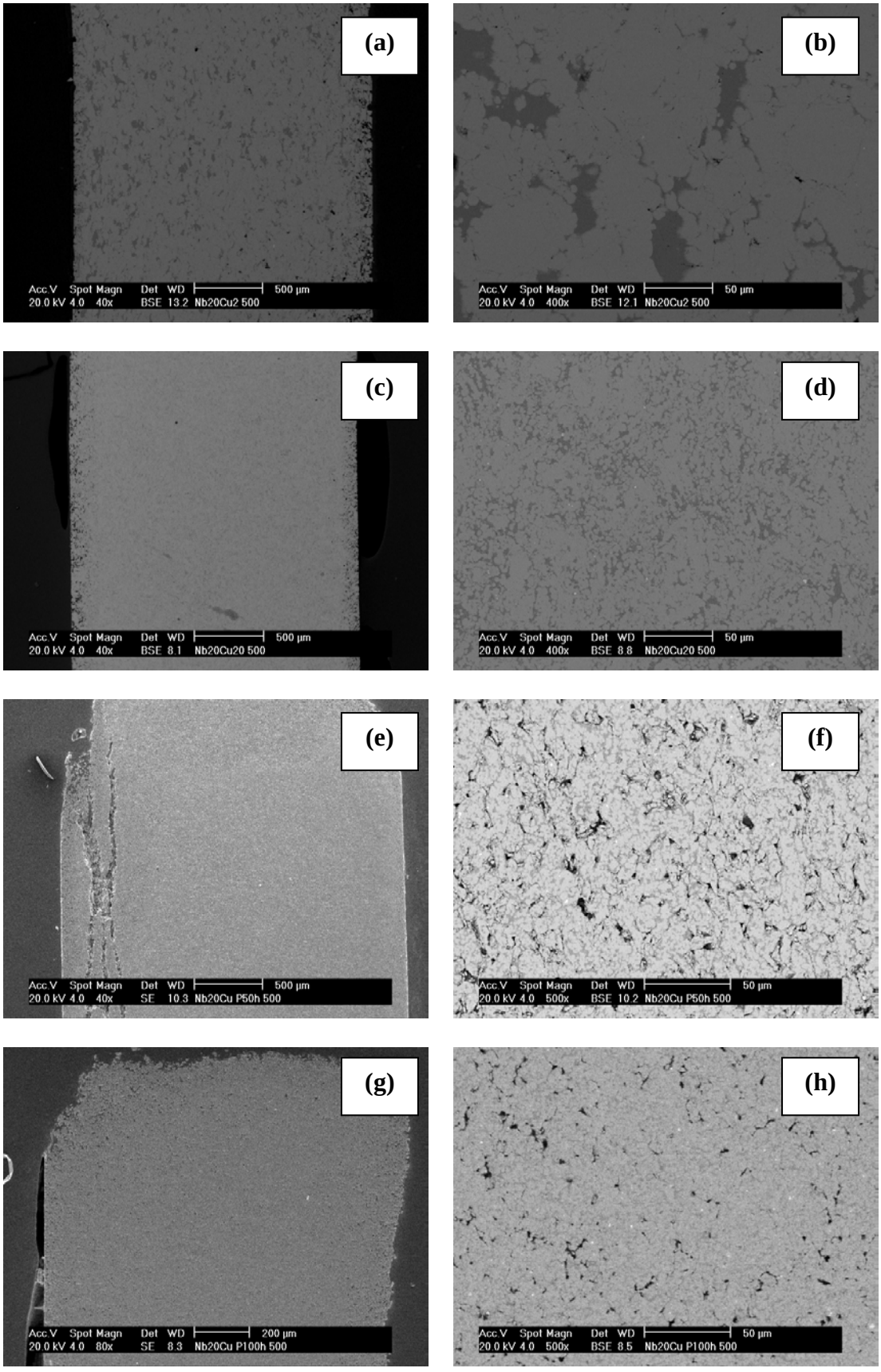

Figura 4.13 - Imagens de MEV de amostras sinterizadas, obtidas de pós moídos por 2 (a) e (b), 20 (c) e (d), 50 (e) e (f) e 100 horas (g) e (h), compactadas à 500 MPa.

4.3.2 Microestruturas na Periferia das Amostras

Na Figura 4.14 são apresentadas imagens de MEV da periferia de amostras sinterizadas à 1100 ºC, obtidas de pós moídos por 2 (a) e (b), 20 (c) e (d) e 100 horas (e) e (f) e compactadas à 200 MPa. Nas imagens (a), (c) e (e) fica nítida a menor densidade, se compararmos às imagens da região central da amostra na Figura 4.12. As imagens (b), (d) e (f) apresentam ampliações de uma região escolhida, mostrando que em todas as microestruturas há poros que se comunicam. Nas imagens das amostras com o pó moído por duas horas (Figura 4.14(b)) lagos de Cu unem as partículas de Nb.

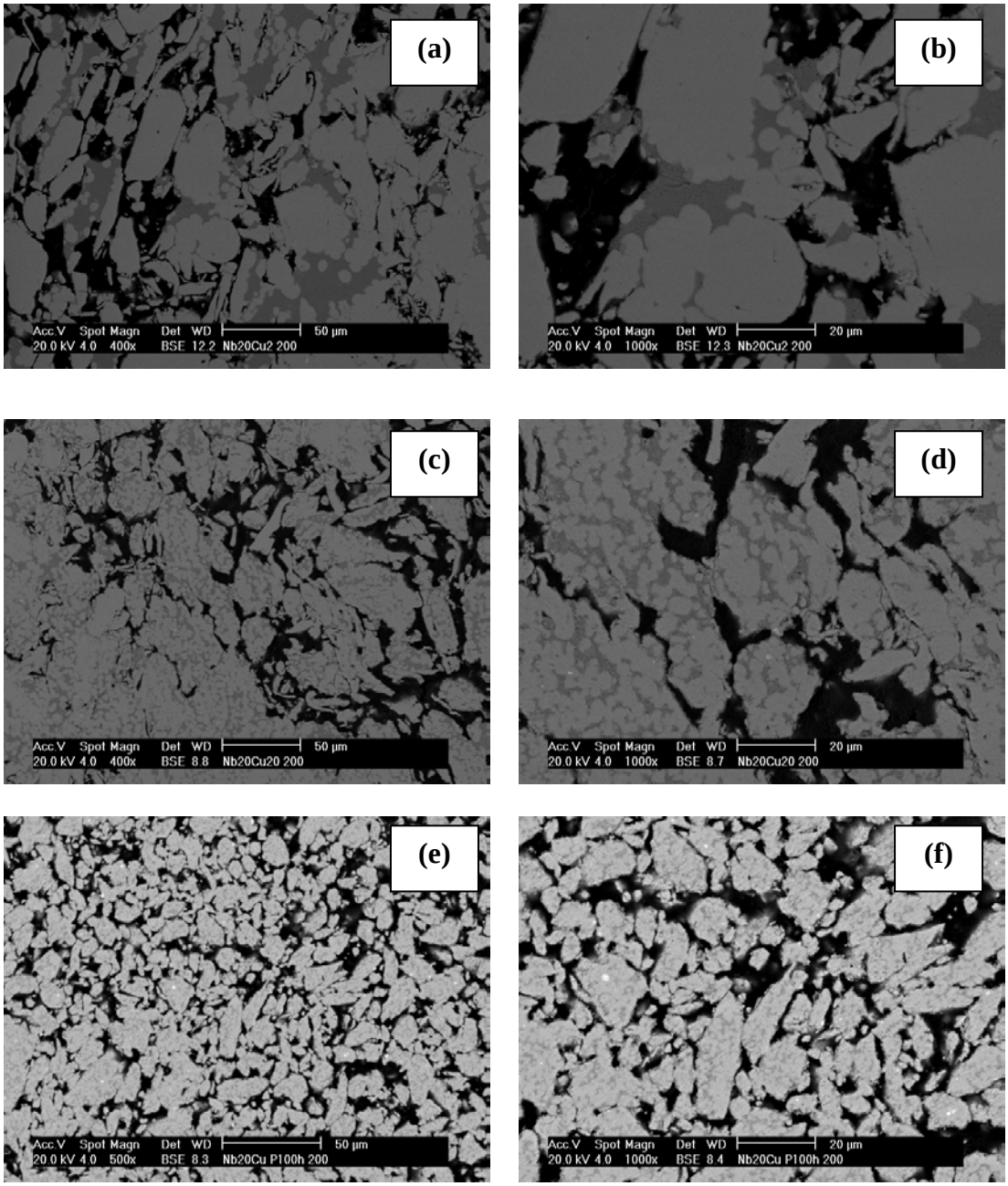

Figura 4.14 - Imagens MEV da periferia de amostras sinterizadas, obtidas de pós moídos por 2 (a) e (b), 20 (c) e (d) e 100 horas (e) e (f), compactadas à 200 MPa.

Na Figura 4.15 são apresentadas imagens de MEV da periferia de amostras sinterizadas à 1100 ºC, obtidas de pós moídos por 2 (a) e (b), 20 (c) e (d) e 100 horas (e) e (f) e compactadas agora à 500 MPa. Nas imagens (a), (c) e (e) fica nítida a variação de uma região de menor para uma de maior densidade.

De um modo geral, percebe-se que mesmo na região da periferia, onde a densidade é menor, as amostras compactadas da Figura 4.15 são de estruturas mais densas, ou menos porosas, que as da Figura 4.14.

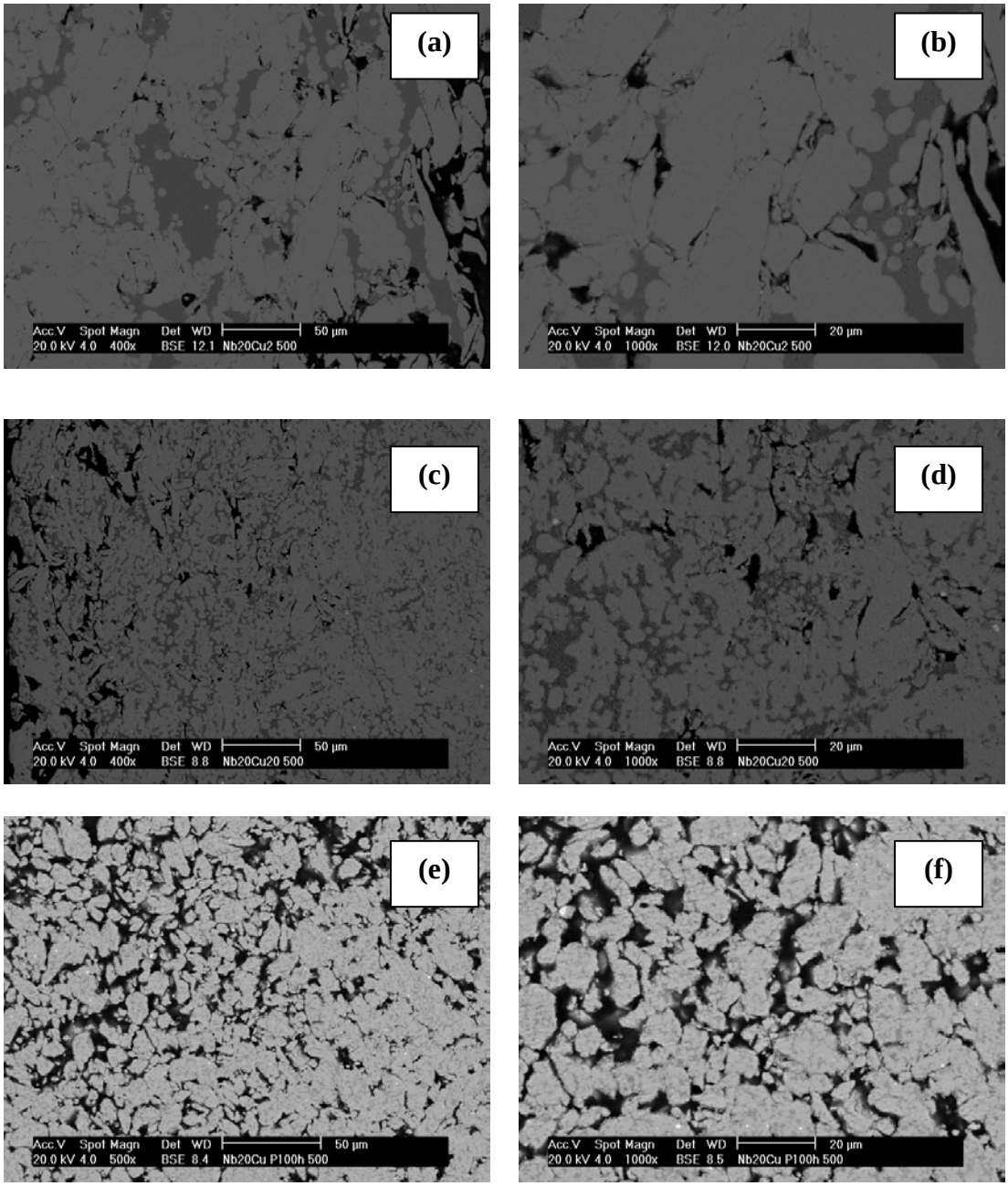

Figura 4.15 - Imagens MEV da periferia de amostras sinterizadas, obtidas de pós moídos por 2 (a) e (b), 20 (c) e (d) e 100 horas (e) e (f), compactadas à 500 MPa.

Fica evidente que para diferentes tempos de moagem, há diferentes tipos de estruturas, assim, em duas horas de moagem há o cobre formando lagos (típico de sinterização por fase líquida), e unindo as partículas de Nb. Já a partir de 20 horas de moagem, há nitidamente partículas compósitas refinadas e unidas entre si pela sinterização.

4.3.3 Imagens da Interface Entre as Partículas Compósitas

Na Figura 4.16 são mostradas imagens de MEV enfocando a interface entre as partículas de estruturas sinterizadas à 1100 ºC, para amostras obtidas com duas horas de moagem e pressão de compactação de 200 MPa (a), duas horas e 500 MPa (b), 100 horas e 200 MPa (c), e 100 horas e 500 MPa (d).

Nas amostras do pó moído duas horas e compactado na pressão de 500 MPa, da Figura 4.16 (b), percebe-se que a maior pressão de compactação não apenas aproxima as partículas entre si, como chega a deformá-las para deixá-las em contato estreito, se compararmos à amostra compactada à 200 MPa da Figura 4.16 (a) . Nisso resulta uma maior densidade da amostra submetida à maior pressão.

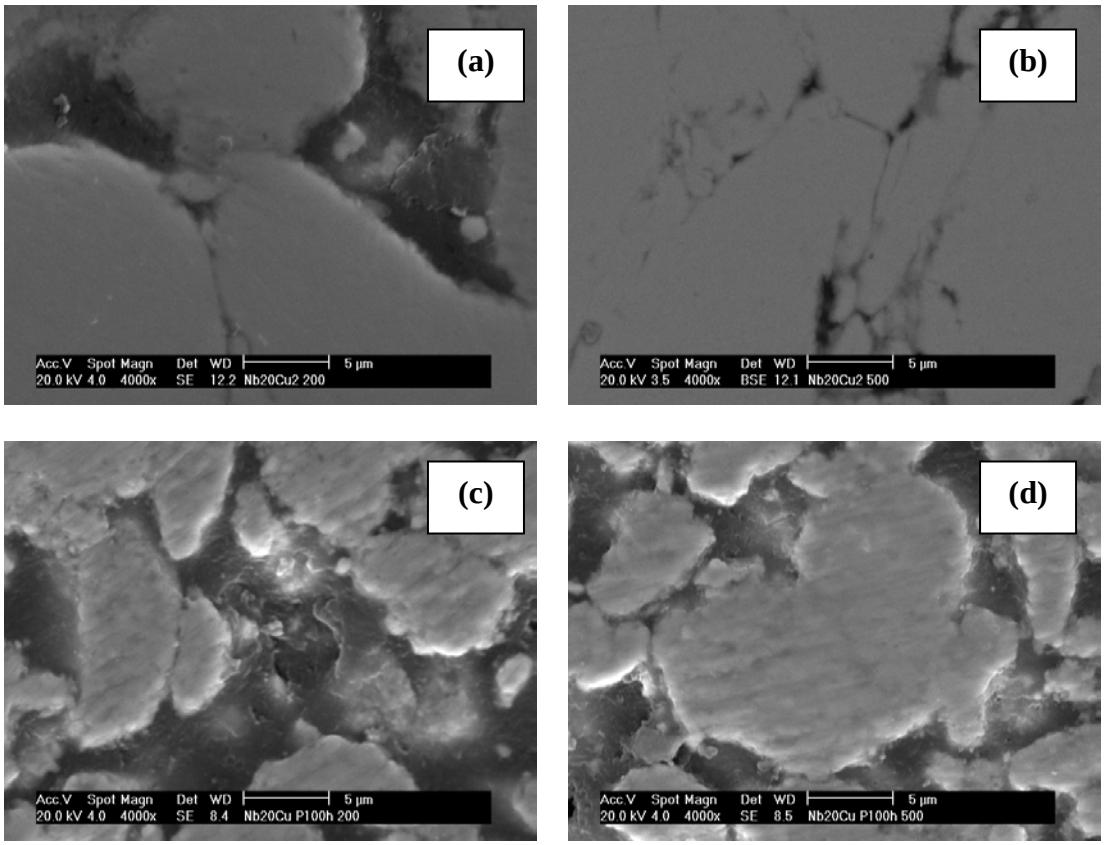

Figura 4.16 – Imagens MEV enfocando a interface entre as partículas sinterizadas, para amostras obtidas com: 2 horas e 200 MPa (a), 2 horas e 500 MPa (b), 100 horas e 200 MPa (c) e 100 horas e 500 MPa (d).

Na amostra do pó moído por 100 horas e compactado à 200 MPa (Figura 4.16 (c)), em uma região da periferia, nota-se que, onde há um afastamento entre as partículas, surge uma massa de Cu que sai do interior das partículas compósitas, e que faz praticamente uma

colagem. Da mesma forma ocorre para o mesmo pó, quando compactado à 500 MPa, uma partícula se une às demais através de uma massa de Cu desprendida das partículas compósitas, agindo como uma espécie de cola.

4.4 Parte 4: Avaliação da Condutividade Elétrica das Amostras

Nesta parte são apresentados os valores da condutividade elétrica das amostras sinterizadas, em relação aos principais parâmetros de obtenção das mesmas.

4.4.1 Influência da Pressão de Compactação e do Tempo de Moagem na Condutividade Elétrica das Amostras

A Figura 4.17 mostra os valores obtidos através das medidas de condutividade elétrica realizadas nas amostras sinterizadas à 1100 ºC, em função da pressão de compactação e do tempo de moagem.

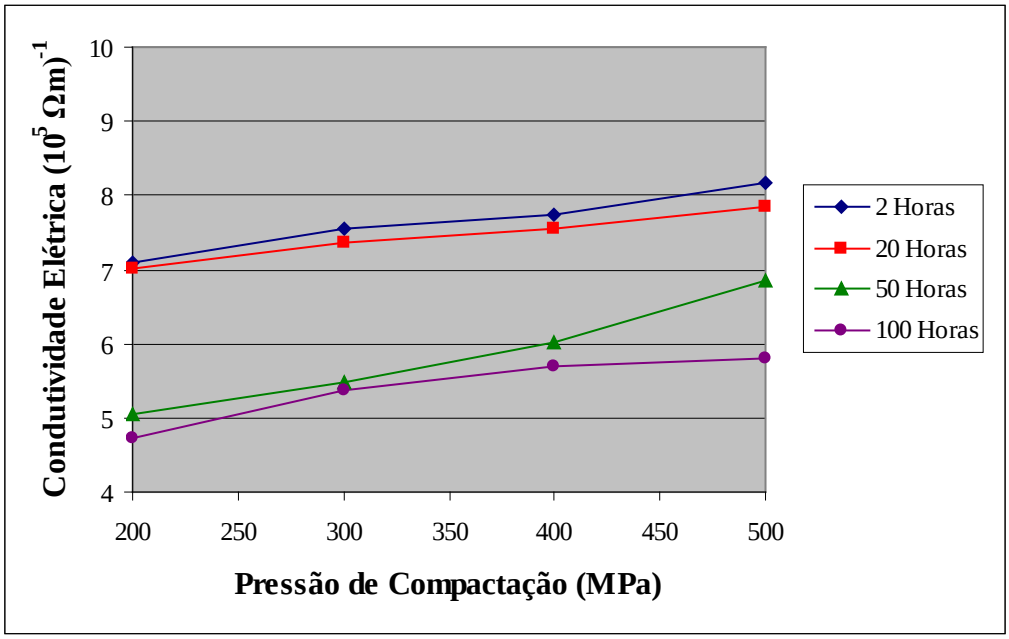

Figura 4.17 – Condutividade elétrica das amostras sinterizadas, em função da pressão de compactação e do tempo de moagem.

A condutividade elétrica aumenta com a elevação da pressão de compactação e diminui com o aumento do tempo de moagem. Como a densidade relativa das amostras varia

de forma análoga à condutividade elétrica, fica evidente que esta propriedade física é dependente da densidade do material.

Na Figura 4.18, os valores das medidas de condutividade elétrica em relação à pressão de compactação e do tempo de moagem são apresentados adimensionalizados, relativos ao valor da condutividade elétrica do Nb puro. Então, observa-se que, de modo geral, os valores da condutividade elétrica das amostras obtidas dos pós compósitos, tem um valor em torno de 10% em relação ao Nb puro. Fatores como: a baixa densidade obtida, a porosidade, as sucessivas camadas alternadas das fases do compósito, e os defeitos gerados pela MAE na estrutura cristalina; são as causas da redução da condutividade elétrica.

Para aplicações deste material compósito, nas quais a condutividade elétrica é o fator determinante, a opção deve ser pelo sinterizado obtido a partir do pó moído por um número menor de horas.

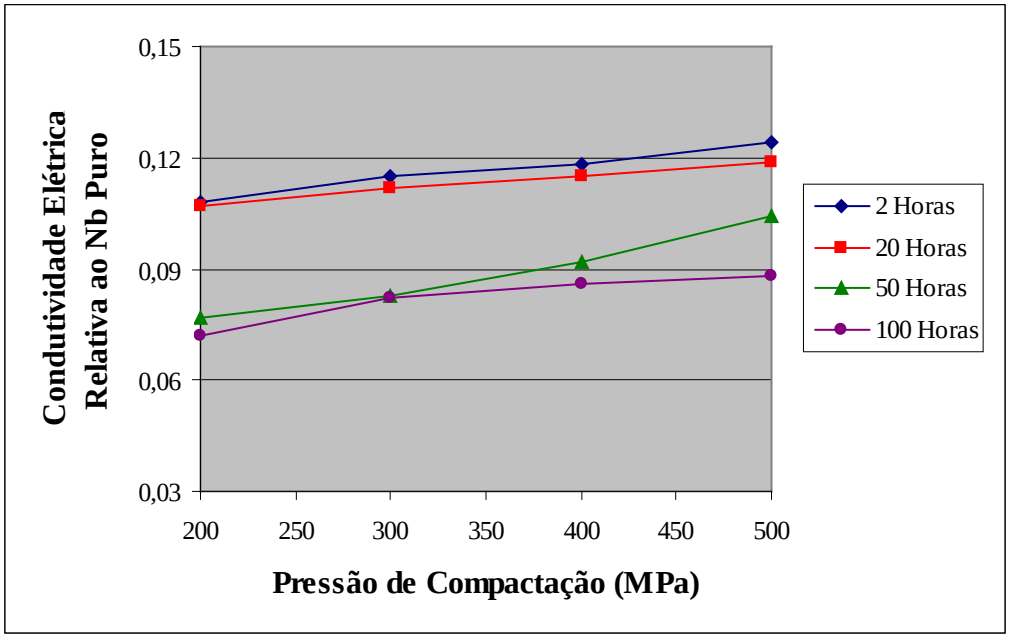

Figura 4.18 – Condutividade elétrica das amostras sinterizadas em relação à condutividade do Nb puro, em função da pressão de compactação e do tempo de moagem.

4.4.2 Influência da Densidade na Condutividade Elétrica das Amostras

A dependência da condutividade elétrica com a densidade fica evidente quando se observam as curvas da Figura 4.19. Para todas as amostras obtidas com os pós de diferentes tempos de moagem, verifica-se que, com o aumento da pressão de compactação, ocorre o aumento da densidade e, também, o aumento da condutividade elétrica.

Então, pelo que já foi exposto no item 4.4.1, os maiores valores para as densidades e condutividades elétricas são obtidos com tempos menores de moagem e elevadas pressões de compactação.

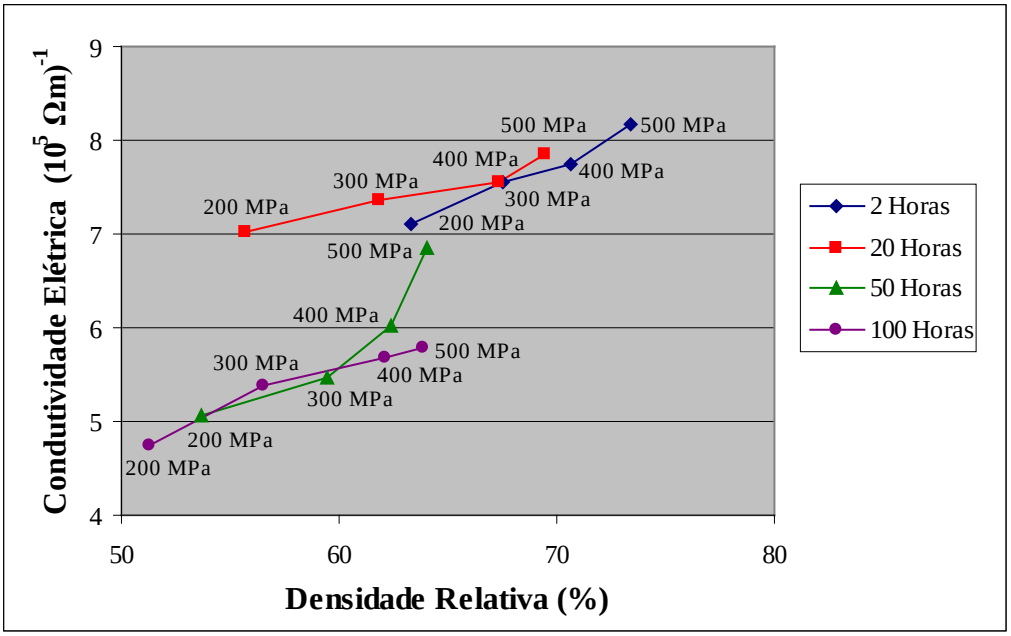

Figura 4.19 – Condutividade elétrica das amostras sinterizadas, em função da densidade relativa.

4.5 Parte 5: Avaliação da Microdureza das Amostras

Nesta parte são apresentados os valores da microdureza de algumas das amostras sinterizadas à 1100 ºC. A propriedade de microdureza é avaliada em relação aos principais parâmetros de obtenção das amostras. Por último, é apresentada uma correlação entre a microdureza e a condutividade elétrica.

4.5.1 Influência do Tempo de Moagem na Microdureza

Os valores de microdureza de algumas das amostras sinterizadas, em função do tempo de moagem, para pressões de compactação de 200 e 500 MPa, são apresentados na Figura 4.20.

Verifica-se que os valores da microdureza diminuem com o aumento do tempo de moagem, até o tempo de 50 horas. A partir daí, há um ligeiro acréscimo da microdureza, até o

tempo de 100 horas de moagem. A diminuição da microdureza é devido à redução da densidade nas amostras, quando o tempo de moagem é aumentado. Já a partir de 50 horas de moagem, mesmo com a diminuição da densidade, a microdureza aumenta em função do aumento da dureza do pó compósito, mais refinado, encruado e duro.

Na mesma Figura 4.20, percebe-se ainda o comportamento similar da microdureza das amostras compactadas a 200 e à 500 MPa, quando avaliada em função do tempo de moagem dos pós.

Outra observação que se pode fazer, é que para um mesmo tempo de moagem, os valores da microdureza das amostras compactadas com maior pressão, são maiores. Isto se deve à maior densidade das amostras obtidas nesta condição.

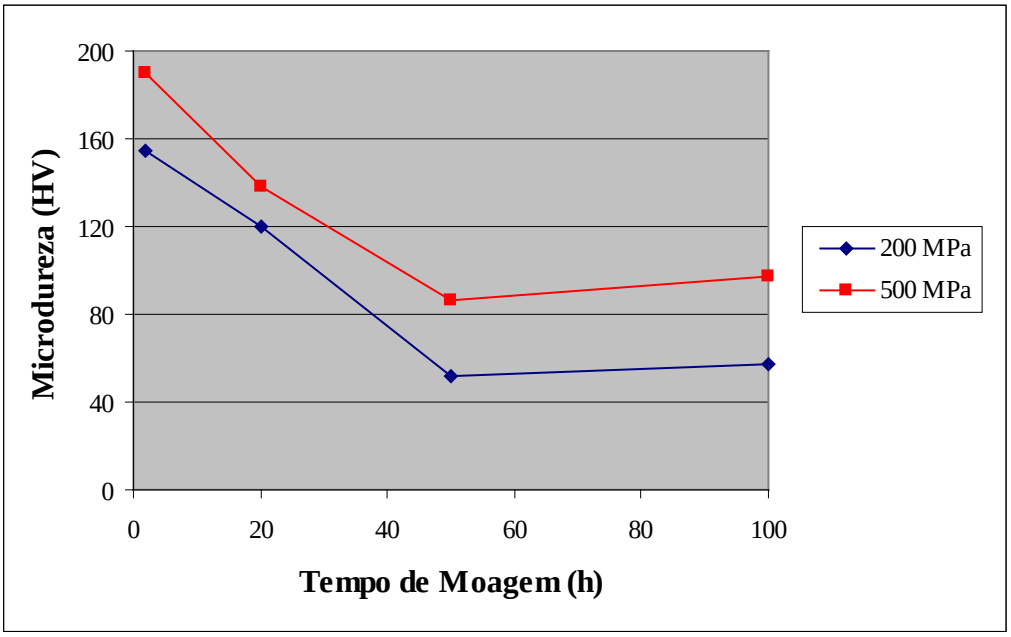

Figura 4.20 – Microdureza das amostras sinterizadas, em função do tempo de moagem e da pressão de compactação.

4.5.2 Influência da Densidade na Microdureza

Com a finalidade de avaliar a dependência da microdureza com a densidade relativa, é apresentada a Figura 4.21. Nela, verifica-se que entre duas e 50 horas de moagem, há uma diminuição da densidade relativa e, em consequência, uma diminuição da microdureza. Já para o intervalo entre 50 e 100 horas de moagem, percebe-se que, mesmo havendo uma diminuição da densidade relativa, o valor da microdureza aumenta. O fator que determina este

aumento é o mesmo discutido no item 4.5.1, ou seja, com 100 horas de moagem o pó compósito está muito refinado, encruado e duro.

Pode-se dizer ainda, que para um mesmo tempo de moagem do pó, uma maior pressão de compactação determinará uma amostra mais densa, e esta terá em correspondência, uma maior microdureza.

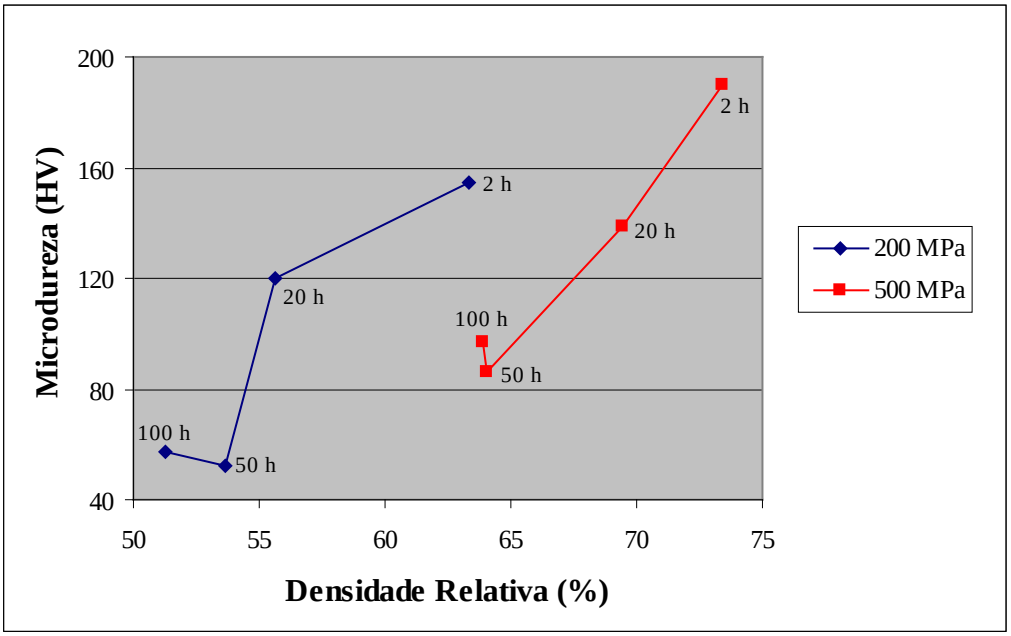

Figura 4.21 – Microdureza das amostras sinterizadas, em função da densidade relativa e da pressão de compactação.

4.5.3 Correlação entre a Microdureza e a Condutividade Elétrica

A Figura 4.22 apresenta uma correlação entre as propriedades discutidas nas partes 4 e 5 deste capítulo. A condutividade elétrica das amostras sinterizadas é avaliada em função da microdureza, para diferentes tempos de moagem do pó compósito e para as pressões de compactação de 200 e 500 MPa.

O que se observa é que, para as amostras compactadas sob ambas pressões, os valores da microdureza diminuem quando se aumenta o tempo de moagem dos pós de duas até 50 horas. Conforme foi discutido antes, isto se deve à redução da densidade das amostras. Concomitante, a condutividade elétrica também diminui.

Entre 50 e 100 horas de moagem ocorre algo diferente. A microdureza aumenta nesse intervalo, devido ao aumento da dureza do pó compósito, mesmo que a densidade diminua, conforme visto no item 4.2.1. E a condutividade elétrica também diminui para o pó moído por

100 horas, em função da menor densidade relativa obtida, pelo maior número de camadas alternadas das fases nas partículas e maior quantidade de defeitos na estrutura cristalina.

Se as curvas referentes às diferentes pressões de compactação forem avaliadas, veremos ainda que uma maior pressão de compactação provoca aumento da microdureza e também da condutividade elétrica.

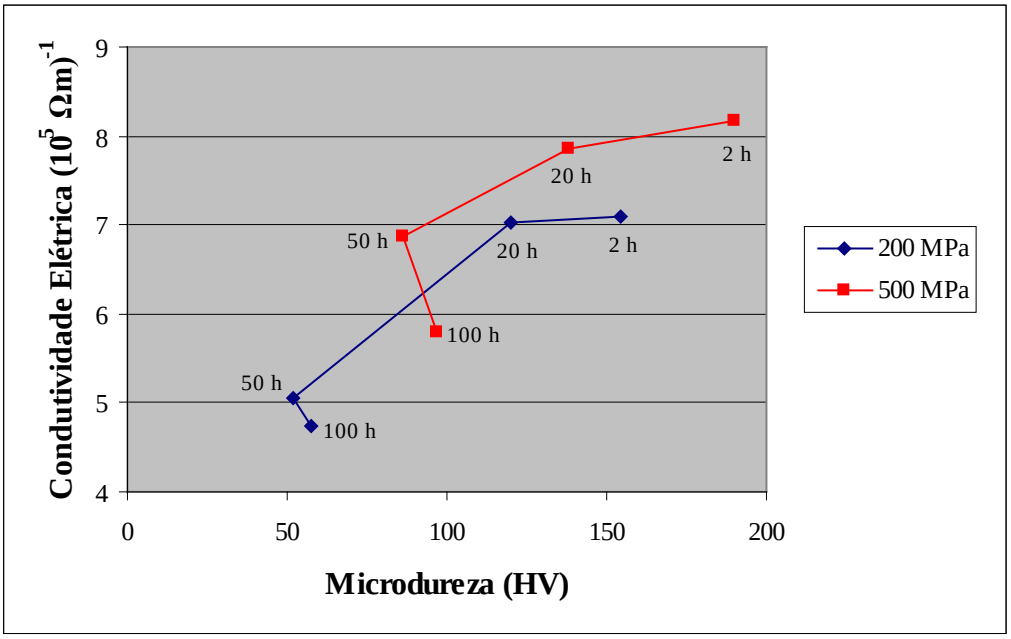

Figura 4.22 – Condutividade elétrica das amostras sinterizadas, em função da microdureza e da pressão de compactação.

Capítulo 5:

Conclusões e Sugestões

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Conclusões – Pós Compósitos Nb-20%Cu

A MAE foi eficiente em produzir pós compósitos livres de contaminação. A MAE produziu partículas com fina granulação e grande homogeneidade nas dimensões, com tamanho de cristalitos de dimensões nanométricas.

Até o tempo de moagem de duas horas, é possível identificar as fases presentes de forma isolada. A partir de 20 horas de moagem, já estão formadas as partículas compósitas. Após 50 horas de moagem, as partículas compósitas já estão refinadas e homogêneas, na forma de placas. Com 100 horas de moagem, este refinamento e homogeneização se intensificam. Durante toda a moagem, as fases Nb e Cu permanecem cristalinas, mas com 100 horas, a fase Cu sofre amorfização.

O pó moído por duas horas é mais compressível que pós moídos por períodos maiores. Isto explica os maiores valores das medidas de densidade das amostras compactadas. Maiores pressões de compactação produzem amostras compactadas de maior densidade. A presença de trincas, geradas no alívio das forças durante a compactação, em pós moídos por maior tempo, prejudicam a avaliação da densidade.

As partículas compósitas Nb-20%Cu são formadas pela deformação das partículas de Cu, pela contínua fratura das partículas de Nb e sua inserção nas placas de Cu, e pela soldagem à frio das partículas, nova fragmentação e re-soldagem das placas causadas pelas sucessivas colisões entre as esferas - pó - esferas.

Conclusões – Amostras Sinterizadas

A densidade das amostras sinterizadas diminui com o aumento do tempo de moagem e aumenta com a elevação da pressão de compactação. Apesar disso, a densificação é maior quando pós moídos por maior intervalo são empregados.

As microestruturas das amostras sinterizadas dos pós de duas horas apresentam lagos de Cu. A partir do pó de 20 horas, com a formação de partículas compósitas, isto não se verifica mais. Ficam evidentes os efeitos das maiores pressões de compactação na diminuição de porosidade e do maior contato interpartículas pela deformação, tanto no centro como na

periferia das amostras. A consolidação das amostras se dá através da formação de contatos interpartículas ou por meio de cobre, que se difunde por capilaridade.

A condutividade elétrica é maior nas amostras mais densas. E isto é devido à maiores pressões de compactação e menores tempos de moagem. Isto ocorre porque há menor porosidade, menos interrupções da matriz metálica, maior contato interpartículas, menor quantidade de lamelas e de defeitos nos contornos dos grãos.

A microdureza das amostras depende da densidade, até o tempo de moagem de 50 horas. Ou seja, assim como a densidade, ela diminui com o tempo de moagem. A partir deste tempo até 100 horas, a microdureza aumenta, devido ao aumento da dureza das partículas.

A condutividade elétrica aumenta com a microdureza até o tempo de moagem de 50 horas, já que a microdureza depende da densidade. Depois, até 100 horas de moagem, a condutividade diminui, já que depende da densidade, enquanto a microdureza aumenta com a dureza das partículas mais endurecidadas pelo encruamento. Essa diminuição da condutividade elétrica é causada não só pela diminuição da densidade, como também pelos defeitos nas estruturas cristalinas dos grãos e pelo maior número de lamelas das fases.

Sugestões

Para dar continuidade a este trabalho, a sugestão é continuar explorando a técnica da moagem de alta energia na preparação dos pós Nb-20%Cu, para obtenção de partículas compósitas com tamanho de cristalito nanométrico. E, então, avaliar a distância interplanar, os parâmetros de rede *a*, *b*, e *c* e os volumes e densidades das unidades celulares, com a finalidade de investigar as solubilidades dos constituintes.

Posteriormente, realizar a sinterização em temperaturas de 1150, 1200 e 1250 ºC, sob vácuo, a fim de verificar:

- a solubilidade sólida de ambas as fases nas amostras por DRX e por microscopia eletrônica de transmissão, e

- se nestas temperaturas, é possível obter mostras com maior densidade, em função de uma maior densificação durante a sinterização. Neste caso, verificar ainda se as amostras mais densas também apresentam maior dureza e maior condutividade elétrica.

Por último, avaliar a condutividade térmica das amostras.

REFERÊNCIAS

ALAM, S. N., Synthesis and characterization of W–Cu nanocomposites developed by mechanical alloying, Materials Science and Engineering A 433 (2006) 161–168.

ANDRADE, M.L.A., VIEIRA, J.R.M., CUNHA, L.M.S., KELLER, M.C., FULDA, R.S. Indústria do cobre - Área de operações industriais. BNDES. 1997.

ARUNACHALAM, V. S.; SUNDARESAN, R. Powder metallurgy. In: CAHN, R. W.; HAASEN P.; KRAMER, E. J. *Materals science and technology: a comprehensive treatment*. Weinheim, Germany: VCH-Verlagsgesellschatt mbH., 1991, v. 15, cap. 4, p. 138-191.

BAIKALOVA, Y.V.; LOMOVISKY, O.I., Solid state synthesis of tungsten carbide in an inert copper matrix. Journal of alloys and compounds, n. 297, p. 87-91, 2000.

BAKER, H. Metals Handbook - Introduction to Alloy Phase Diagrams – ASM International. USA, v. 3, 1992.

BENJAMIN, J. S.; VOLIN, T. E. Mechanism of mechanical alloying. *Metallurgical Transactions*, v. 5, p. 1929-1934, 1974.

BENJAMIN, J. S.; SCHELLENG, R. D. Dispersion strengthened aluminum-4 Pct magnesium alloy made by mechanical alloying. *Metallurgical Transactions A*, v. 12A, p. 1827-1832, 1981.

BENJAMIN, J.S., Mechanical alloying - A perspective. Metal powder report, v. 45, n. 2, p. 122-127, 1990.

BOWDEN, M.E.; RYAN, M. J., Comparison of Intensities from Fixed and Variable Divergence X-Ray Diffraction Experiments, Pow.Diff. (1991), 6, 78.

BOTCHAROVA, E.; FREUDENBERGER, J.; SCHULTZ, L. Mechanical and electrical properties mechanically alloyed nanocrystalline Cu-Ta alloys. Acta Materialia. 2006;54:3333-41.

BRUNDLE, C. R.; JUNIOR C. A. F.; WILSON, S., Encyclopedia of Materials Characterization, Butterworth-Heinemann, Printed in the Unired States of America.1992.

CALLISTER, W.D., Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5ª Edição, Editora LTC, 2002.

CHIAVERINI, V., *Metalurgia do pó: técnicas e produtos*. 3.ed. São Paulo, S.P., ABM, 1992, p. 278.

CHIAVERINI, V. *Tecnologia Mecânica – Materiais de Construção Mecânica*, v. 3, 2. ed., Makron Books, São Paulo, 1986.

CORNEJO, J.; MARTINEZ, V.; ORDONEZ, S. Cu-Mo alloys obtained by mechanical alloying. In: ADVANCED POWDER TECHNOLOGY II, 2000, Foz de Iguaçu. Proceedings

of the 2nd International Latin-American Conference on Powder Technology. Foz de Iguaçu, 2001. p. 561-566.

COSTA, F. A.; SILVA, A. G. P.; GOMES, U. U. Influência da dispersão dos pós de W e Cu no processo de sinterização do compósito W-Cu realizado em moinho planetário. In: I CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 07-11 agosto, 2000, Natal. p. 306-314.

COSTA, F. A.; AMBROZIO FILHO, F.; LIMA, N. B.; GOMES, U. U.; ALVES JUNIOR, C.; SILVA, A. G. P.; RODRIGUES, D. Síntese de um pó compósito W-Cu com nanocristalitos de tungstênio usando moagem por bolas de alta energia. In: XV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 9-13 novembro, 2002, Natal. Anais, p. 2086-2092.

COSTA, F. A.; SILVA, A. G. P.; GOMES, U. U. The influence of the dispersion technique on the characteristics of the W-Cu powder and on the sintering behavior. *Powder Technology*, v. 134, p. 123-132, 2003.

COSTA, F.A.; AMBROZIO FILHO, F.; SILVA, A.G.P., Sintering behavior in solid state of a W-25%wtCu composite powder prepared by mechanical alloying. In: Powder metallurgy world congress, October 17-21, 2004, Vienna. Proceedings of the powder metallurgy world congress, Vienna: EPMA. 2004.

COSTA, F.A., SILVA, A.G.P., SILVA Jr., J.F. and GOMES, U.U., Composite Ta-Cu powder prepared by high energy milling, *Int. J. Refractory Metals & Hard Materials*, 26, 499-503. 2008.

FOGGIATTO, B.; LIMA, J.R.B., Análise macroeconômica dos principais bens minerais brasileiros. Nº 2, PIC - EPUSP. 2004.

GAFFET, E.; LOUISON, C.; HARMELIN, M.; FAUDOT, F. Metastable phase transformations induced by ball-milling in the Cu-W system. *Materials Science and Engineering A*, n. 134, p. 1380-1384, 1991.

GENTE, C.; OEHRING, M.; BORMANN, R. Formation of thermodynamically unstable solid solutions in the Cu-Co system by mechanical alloying. *Physical Review B*, v. 48, n. 18, p. 13244-13252, 1993.

GERMAN, R. M. Liquid Phase Sintering. In: GERMAN, R. M. New York, NY: 1985, cap. 7, p. 160-163.

GERMAN, R. M.; HENS, K. F.; JOHNSON, J. L. Powder metallurgy processing of thermal management materials for microelectronec applications. *Int. J. Powder Metallurgy*, v. 30, n. 2, p. 205-216, 1994.

GOMES, U. U. Tecnologia dos Pós: Fundamentos e Aplicações, Natal/RN. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Editora Universitária,1995.

GOMES, U. U.; COSTA, F. A.; SILVA, A. G. P. Influence of the dispersion technique on the formation of the W-Cu powder and on the sintering kinetics of W-Cu composite alloys. In:

SEVENTH ANNUAL INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITES ENGINEERING, July 2-8, 2000, Denver, p. 281-282.

GOMES, U. U.; COSTA, F. A.; SILVA, A. G. P. On sintering of W-Cu composite alloys, In: *Proceedings of the 15th International Plansee Seminar*, Reutte, 2001. v. 1, p. 177-189.

GOTOH, K.; MASUDA, H.; HIGASHITANI, K., Powder Technology Handbook. Second Edition. Editora Marcel Dekker Inc. Nova York, 1997.

HARRIGAN JR, W.C., Commercial processing of metal matrix composites. Materials Science & Engineering. A244, p. 75-79, 1998.

HUANG, J. Y.; WU, Y. K.; HE, A. Q.; YE, H. Q. Direct evidence of nanocrystal enhanced complete mutual solubility in mechanically alloyed Co-Cu powders. *Nanostructured Mater.*, v. 4, p. 293-302, 1994.

HUME-HOTHERY, W.; RAYNOR, G.V., The structure of metals and alloys. London: Institute of metals. 1962.

JOHNSON, J.L.; GERMAN, R.M., Chenicall activated liquid phase sintering of tungstencopper. Int. Powder Metallurgy, v. 30, n. 1, p. 91-102, 1994.

JOHNSON, J.L.; GERMAN, R.M., Role of solid-state skeletal sintering during processing of Mo-Cu composites. Metallurgical and materials transactions A, v. 32A, p. 605-613, 2001.

KIM, T. H.; YU, J. H.; LEE, J. S. The mechanism of hydrogen reduction synthesis of nanocomposite W-Cu powders. *NanoStructured Materials*, v. 9, p. 213-216, 1997.

KIM, Y. D.; KIM, J. C.; RYU, S. S.; MOON, I. H. Grain growth and densification of the nanocrystalline W-Cu powder prepared by mechanical alloying. In: POWDER METALLURGY WORLD CONGRESS, october 18-22, 1998, Granada. Proceedings of the Powder Metallurgy World Congress Nanocrystalline Materials. Granada: EPMA, 1998. v. 1, p. 579-584.

KIM, J.C.; RYU, S.S.; LEE, H.; MOON, I.H., Metal injection molding of nanostructured W-Cu composite powder. The Int. J. of Powder Metallurgy, v. 35, n. 4, p. 47-55, 1999.

KLUG, H.; ALEXANDER, L.E.; X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, second ed., Wiley, 1974.

KOCH, C. C. Mechanical milling and alloying. In.: CAHN, R. W., HAASEN, P. and KRAMER, E. J. *Materals science and technology: a comprehensive treatment*. Reutte, Austria. Metallwerk plansee Ges. m. b. H., 1991, v. 15, Cap. 5, p. 193-245.

KOCH, C. .C. Amorphization of single composition powder by mechanical milling. *Scripta materialia*, v. 34, n. 1, p. 21-27, 1996.

KOTHARI, N. C. Factors affecting tungsten-copper and tungsten-silver electrical contact materials. *Powder Metallurgy International*, v. 14, n. 3, p. 139-143, 1982.

LEE, J. S.; KIM, T. H. Densification and microstructure of the nanocomposite W-Cu powders. *NanoStructured Materials*, v. 6, p. 691-694, 1995.

LEE, W. E.; REINFORTH, W. M. Ceramic microstructures property control by processing. In: LEE, W. E.; REINFORTH, W. M. London: Chapman & Hall, 1994. p. 03-65.

LENEL, F. V. *Powder Metallurgy Principles and Applications*. Princeton, New Jersey: Metal Powder Ind. Federation, 1980. cap. 9, 10 e 11, p. 241-319.

MEYERS, M. A.; MISHRA, A.; BENSON, D. J., Mechanical properties of nanocrystalline materials, Progress in Materials Science, Univ. of California, USA, 2005.

MOON, I. H.; RYU, S. S.; KIM, J. C. Sintering behaviour of mechanical alloyed W-Cu composite powder. In: *Proceedings of the 14th International Plansee Seminar*, Reutte, 1997. v. 1, p. 16-26.

PETZOLDT, F; KNÜWER, M; WICHMANN, K-H; CRISTOFARO, ND. Metal-injection molding of tungsten and molybdenum copper alloys for microelectronic packaging. Int. Conference on Powder Metall. & Particulate Mat. 13-17 New Orleans, 2001, Proceedings. MPIF-APMI, 2001, part 4. 118-25.

RAGHU, T.; SUNDARESAN, R.; RAMA MOHAN, T. R.; RAMAKRISHNAN, P. Mechanical alloying of immiscible copper-tungsten. In: *Proceedings of the Powder Metallurgy World Congress*. Kyoto: JSPPM, 2000. v. 1, part. 1, p. 686-689.

SADANGI, R. K.; Voronov, O. A.; Kear, B. H., NanoStructured Materials, Vol. 12, pp. 1031-1034, 1999.

SILVA, A. G. P. *Study on Sintering and Grain Growth of WC-Based Hardmetals. Viena*. 1996. Tese (Doutorado) Faculdade de Química - Universidade Técnica de Viena. Viena.

SURYANARAYANA, C.; FROES, F. H. Nanocrystalline titanium-magnesium alloys through mechanical alloying. *J. Materials Res*., v. 5, n. 9, p. 1880-1886, 1990.

SURYANARAYANA, C. Nanocrystalline materials. *Int. Materials Reviews*, v. 40, n. 2, p. 41-64, 1995.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying. In: ASM Handbook. (Ed.) *Powder metal technologies and applications*. Materials Park, OH, 1998. v. 7, p. 80-179.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, n. 46, p. 1-184, 2001.

SURYANARAYANA, C.; IVANOV, E.; BOLDYREV, V.V. The science and technology of mechanical alloying. *Materials Science and Engineering A*, nº 304-306, p. 151-158, 2001.

SWINKELS, F. B.; Ashby, M. F., Act Metall. 29, 259-281, 1981.

TORRALBA, J.M.; COSTA, C.E.; VELASCO, F., P/M aluminum matrix composites: an overview. Journal of processing technology. A 133, p. 203-206, 2003.

UPADHYAYA, A.; GERMAN, R.M., Tungsten, tungsten alloys and tungsten compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, v. A 27, p. 228-266, 1996.

VELTL G, SCHOLZ B, KUNZE H-D. Amorphization of Cu-Ta alloys by mechanical alloying. Mat. Sci. & Eng A 1991;134:1410-13.

YE, H.; LIU, X.Y.; HONG, H., Fabrication of metal matrix composites by metal injection molding - A review. Journal of materials processing technology, 2007.