

ESTRUTURA E DENSIFICAÇÃO DE UM PÓ COMPÓSITO W-25%Ag PREPARADO POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E SINTERIZADO EM ESTADO SÓLIDO

F.A., Costa⁽¹⁾; H.A., Ishii⁽²⁾; F., Ambrozio Filho⁽²⁾; N.B., Lima⁽²⁾; A.G.P., Silva⁽³⁾; U.U.,
Gomes⁽⁴⁾

Rua Domingos Amado 3438, Candelária, 59065-470, Natal/RN, Brasil,
francineac@yahoo.com

⁽¹⁾Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFRN,
Campus Universitário, 59072-970, Natal, RN, Brasil

⁽²⁾Laboratório de Metalurgia do Pó, IPEN, Cidade Universitária, 05508-000, São
Paulo, SP, Brasil

⁽³⁾Laboratório de Materiais Avançados, UENF, 28015-620, Campos de Goytacazes,
RJ, Brasil

⁽⁴⁾Departamento de Física Teórica e Experimental, UFRN, Campus Universitário,
59072-970, Natal, RN, Brasil

RESUMO

As pseudoligas W-Ag usadas em contatos elétricos são produzidas por sinterização de mistura de pós de W e Ag, seguidas por prensagem a quente e laminação das peças sinterizadas para aumentar a densidade. A moagem de alta energia é usada para preparar pós compósitos devido a boa dispersão e a fina granulação que ela pode produzir. Ambas características melhoram a sinterização. Este trabalho investiga o efeito da técnica usada para preparar o pó W-25%Ag na densificação e estrutura do material sinterizado. Misturas de pós de W e Ag foram preparadas em um misturador e em um moinho planetário por 110 horas. Uma redução significativa do tamanho de cristalito foi medida por DRX para ambas as fases W (13.05nm) e Ag (8.34nm). O cobalto foi detectado como contaminante após a moagem pelo EDS e XRF. As estruturas sinterizadas foram observadas sob microscópios ótico e eletrônico de varredura. Amostra sinterizada a 950°C por 5min. apresentou 77% de densidade relativa e 42% de densificação. Por outro lado,

amostra sinterizada preparada com pó misturado alcançou somente 57% de densidade relativa e 4,7% de densificação.

Palavras-chaves: Sinterização em estado sólido, moagem de alta energia, pó compósito W-Ag nanoestruturado, pseudoligas W-Ag

INTRODUÇÃO

O compósito W-Ag é normalmente usado como contato elétrico em chaves de circuitos elétricos ⁽¹⁻⁴⁾. Esse compósito combina a alta resistência à solda e erosão por arco elétrico da fase refratária com a alta condutividade térmica e elétrica e a habilidade para ser trabalhado do metal de transição ⁽⁵⁾. O material compósito tem elevada resistência à corrosão e seu coeficiente de expansão térmica pode ser ajustado para igualar-se aqueles dos substratos cerâmicos usados como dispositivos de semicondutores. Estas propriedades fazem desse compósito uma alternativa para ser usado em dissipador de calor e absorvedor de microondas acoplado aos dispositivos microeletrônicos. Entretanto, a alta densidade relativa e homogeneidade estrutural exigida para tais aplicações são difíceis de serem alcançadas nesse compósito devido à mútua insolubilidade do W e Ag e a baixa molhabilidade da Ag líquida no W.

A metalurgia do pó é a técnica usada para produzir compósitos com componentes imiscíveis como W-Cu, W-Ag, Mo-Cu and Mo-Ag. Os pó dos componentes podem ser misturados para produzir a mistura de pó convencional ou podem ser moídos por moagem de alta energia (MAE) para produzir um pó compósito nanoestruturado. A mistura mecânica não é hábil para produzir uma mistura bem dispersada e concentração local das fases individuais é comum. Isto resulta em estruturas heterogênea e baixa sinterização ^(6, 7). Por outro lado, a MAE pode produzir intensa deformação, soldagem a frio e fratura das partículas bem como sínteses de fases de não equilíbrio, super saturação de soluções, formação de partículas compósitas e nanoestruturas ⁽⁸⁻¹²⁾. Isto resulta em melhor dispersão e mais alta densidade dos corpos sinterizados.

Todavia, poucos estudos tem sido feito sobre o uso da MAE para preparar pó compósitos de W e Ag e nenhuma investigação detalhada a respeito do efeito desta técnica na densificação e estrutura do material durante a sinterização em

estado sólida tem sido noticiada. Para tentar entender como se processa as mudanças estruturais e quais os mecanismos que atuam durante a sinterização em estado sólido, o comportamento de um pó composto W-25%Ag preparado por MAE é investigado neste trabalho. A influência do tempo e temperatura de sinterização e as características do pó composto foram consideradas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Um pó de tungstênio com tamanho médio $0,78\mu\text{m}$ fornecido pela WOLFRAM GmbH e um pó de prata com tamanho médio $10\mu\text{m}$ obtido pela COIMPA Industrial Ltda foram usados. A Figura 1(a-b) mostra os pós de tungstênio e prata.

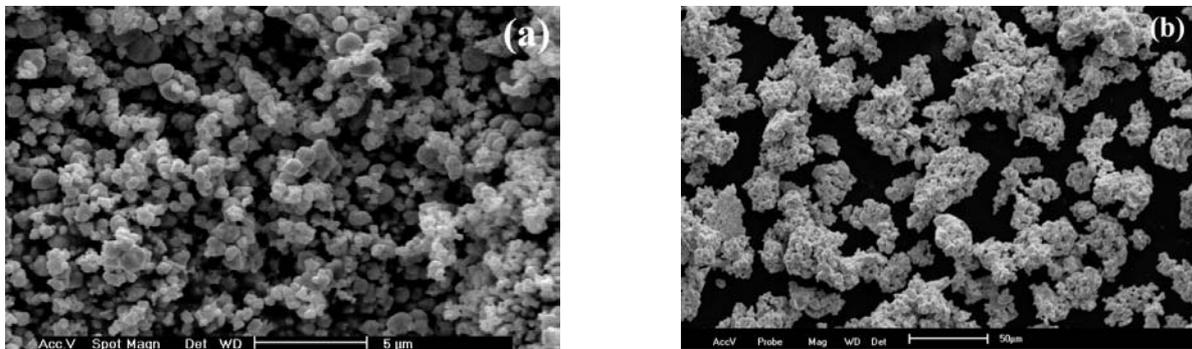


Figura 1. Pós de tungstênio (a) e prata (b) como fornecidos.

Pós de W e Ag na proporção de 25% em massa de Ag foram usados para obter um pó composto W-Ag. O pó foi preparado usando a técnica de mistura e moagem de alta energia em um moinho planetário *Fritsch Pulverisette 7* por até 110 horas sob atmosfera ambiente. Bolas de metal duro com 6 mm de diâmetro e massa total de 150g foram usadas como meios de moagem. A razão da massa de pó para das bolas de moagem é de 1:3. A velocidade de moagem é fixa na posição 5 em uma escala de 0 a 10. Nenhum agente de controle do processo foi usado.

Após a moagem, o pó foi observado por microscopia eletrônica de varredura. O tamanho médio de partícula foi determinado por espalhamento a LASER. Informação sobre a presença de contaminantes introduzidos durante a MAE foi obtida por fluorescência de raios X e o EDX. A DRX foi usada para obter informações sobre as fases e o tamanho dos cristalitos de tungstênio e prata. O tamanho médio de cristalito D de tungstênio e prata foi calculado usando a Equação (A) ⁽¹³⁾:

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (nm) \quad (A)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação usada (1,54 Å para o CuK α), θ é o ângulo de difração e B é a largura a meia altura do pico de difração.

Amostras cilíndricas com 9,7mm de diâmetro e 2 ± 2 mm de altura foram prensadas a 210MPa em matriz de simples aço. A densidade verde, d_i , das amostras de pó misturado e de pó compósito W-25%Ag nanocristalino é $54 \pm 1\%$ e $60 \pm 1\%$ da densidade teórica, d_t , respectivamente. As amostras foram sinterizadas em um forno resistivo. Em todos os casos, a atmosfera de sinterização usada foi um fluxo de hidrogênio e a taxa de aquecimento 10°C/min.. A Tabela 1 indica as condições de sinterização. A temperatura foi medida usando um termopar conectado a amostra dentro do forno resistivo.

Tabela 1. Condições dos experimentos de sinterização

Amostras sinterizadas com pós W-25%Ag	Temperatura de sinterização (°C)	Tempo de sinterização (min.)
moído e misturado	900	5
“	950	“
“	“	120
“	“	300

A densidade verde d_i e a densidade do sinterizado d_f foram medidas pelo método geométrico (massa/volume). A densificação d foi então calculada usando a Equação (B):

$$d = \left| \frac{d_f - d_i}{d_t - d_i} \right| \times 100 \quad (\%), \quad (B)$$

onde d_t é a densidade teórica dos pós W-25%Ag.

As técnicas de microscopia ótica e eletrônica de varredura também foram usadas para observar a secção de corte das amostras sinterizadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra as partículas do pó compósito após a MAE. A forma e o tamanho das partículas são completamente diferentes das partículas iniciais de W e Ag (Fig. 2(a-b)). O pó moído tem um tamanho médio de partícula de 4.68 μ m e um

tamanho de partícula na faixa entre $0.70\mu\text{m}$ e $10.62\mu\text{m}$, de acordo com as medidas de espalhamento a laser. Além da forma e o tamanho das partículas, a MAE altera a composição das partículas.

Durante a moagem, a alta energia de impacto das bolas contra as partículas de pós e o intenso número de colisões entre bolas-pó-bolas produz repetidos ciclos de deformação, soldagem a frio e fraturas das partículas. Durante esses processos, as partículas de prata são deformadas, soldadas a frio e fraturadas após seu encruamento. Por outro lado, as partículas de tungstênio são repetidamente fraturadas e inseridas às partículas de prata. Esses processos resultam na formação de uma nova partícula chamada de partícula compósita. Ela consiste de uma matriz de prata e dispersadas partículas de tungstênio na faixa nanométrica. A energia de impacto e o número de colisões das bolas são os principais responsáveis pelo refino e dispersão das fases W e Ag.

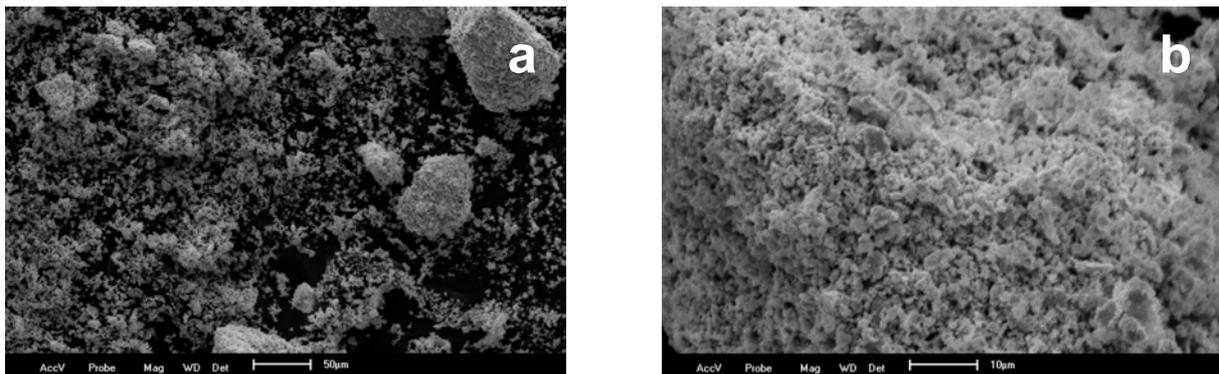


Figure 2. Micrografias (a) do pó compósito W-25%Cu e (b) de um aglomerado de partícula compósita.

A Figura 3 mostra o difratograma do pó compósito após 110 horas de moagem. Picos de tungstênio e prata são vistos claramente. Isto mostra que ambas as fases W e Ag permanecem cristalinas mesmo depois do intenso processo de moagem em moinho planetário. Todavia, a rede cristalina de ambas as fases sofreu uma severa deformação. Isto pode ser constatado pelo alargamento dos picos de W e Ag, conforme mostrado na Figura 4.

O tamanho de cristalito calculado pela largura do pico de difração usando a Equação (A) é $13.1\mu\text{m}$ e $8.4\mu\text{m}$ para o tungstênio e a prata, respectivamente, após 110 horas de moagem. O deslocamento dos picos de difração do W e Ag para mais alto ângulo também é observado, como visto na Figura 4. Esse deslocamento de pico está associado à intensa deformação da rede cristalina de ambas as fases

durante a moagem. O prosseguimento da moagem por um maior tempo pode causar amorfização de ambas as fases.

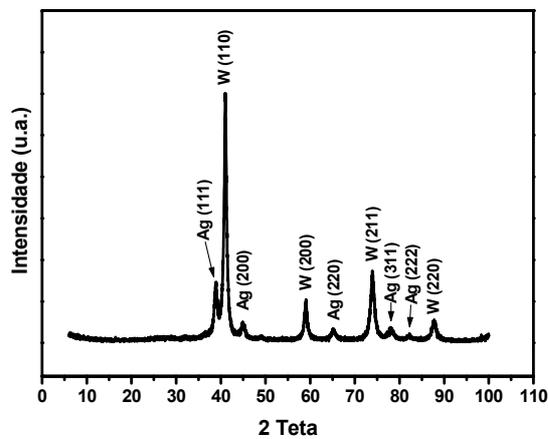


Figura 3. Difratoograma do pó composto W-25%Ag moído por 110 horas.

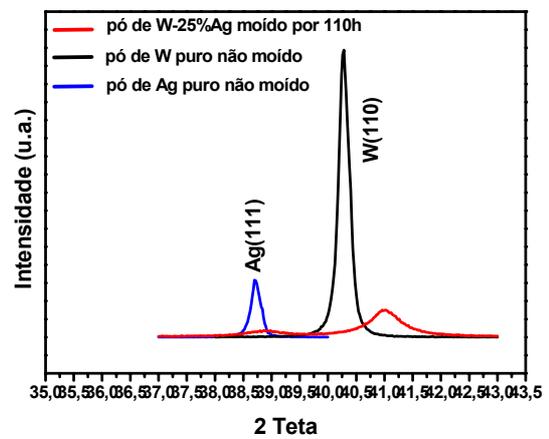


Figura 4. Alargamento e deslocamento dos picos de tungstênio (110) e prata (111) moídos por 110 horas.

A Figura 5 exibe o espectro de EDX do pó moído por 110 horas. O elemento cobalto (Co) é detectado. Ele foi introduzido devido ao desgaste das bolas (WC-Co) de moagem e está presente na quantidade de 0,05% em peso, conforme determinado pela fluorescência de raios x. Os picos de ouro vistos no EDX são do material usado na preparação das amostras para observação no microscópio eletrônico de varredura.

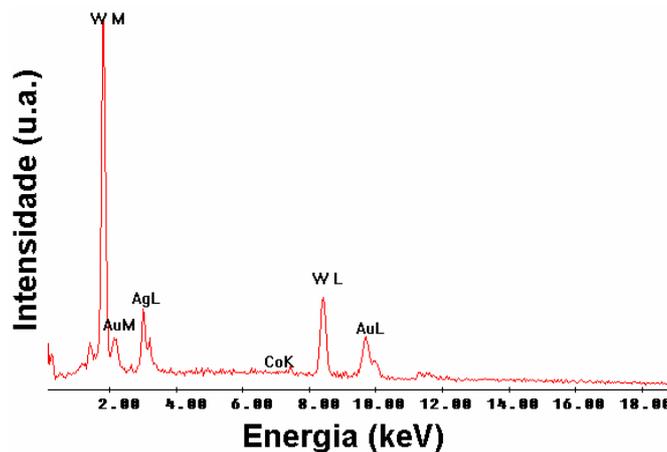


Figura 5. EDX do pó composto W-25%Ag após 110 horas de moagem. Um pequeno pico de Co é detectado.

A Figura 6 (a) mostra a densidade relativa (e densificação) versus temperatura de sinterização. As amostras foram mantidas por cinco minutos em cada temperatura de sinterização. Observa-se que as amostras apresentaram 77%

de densidade relativa a temperatura abaixo do ponto de fusão da prata (961,78°C). Isto corresponde a 42% do processo total de densificação. Por outro lado, amostras preparadas com pó misturado alcançaram apenas 57% de densidade relativa e 4,7% de densificação. O processo de densificação aumenta quando a temperatura aproxima do ponto de fusão. Isto ocorre com maior intensidade para os pós moídos.

A Figura 6 (b) mostra a influência do tempo de sinterização para amostras sinterizadas a 950°C. A amostra densificou 42% durante o aquecimento. Duas horas de tempo sob isoterma aumentou a densificação em 10%. Por outro lado, apenas 4,7% de densificação é alcançado durante o aquecimento e um aumento de 5% na densificação é produzido após duas horas de tempo sob isoterma quando pó preparado por mistura é usado. Cinco horas de tempo sob isoterma tem menor influência no aumento de densificação (próximo de 3%) de ambos os pós moído e misturado. O aumento do tempo sob isoterma tornasse significativamente menos importante para o processo de sinterização em estado sólido.

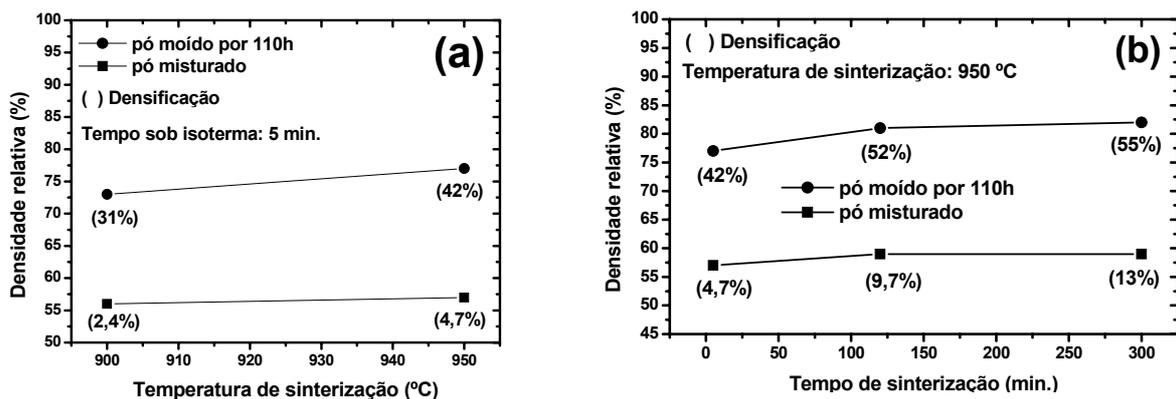


Figura 6. Densidade relativa (e densificação) em função da temperatura de sinterização (a) e em função do tempo de sinterização a 950°C (b).

A Figura 7 mostra as micrografias do pó misturado mecanicamente e sinterizado à 950°C por 5 minutos. A estrutura é muito heterogênea. Grandes concentrações de prata e largos poros juntos de numerosos poros finos são vistos em uma matriz com finos grãos de tungstênio embebidos por prata (Figura 7(a)). Isto é uma típica estrutura obtida por sinterização de pó preparado pelo método convencional. Os poros presentes na estrutura são produzidos durante a compactação do material. A baixa dispersão dos pós causa concentrações locais de ambas fases W e Ag. Isto dificulta o empacotamento das partículas e contribui para formação de tais poros. As concentrações locais de W e Ag e os largos poros vistos

na estrutura dificultam a atuação dos mecanismos de difusão durante a sinterização em estado sólido. Isto resulta em baixa densificação das amostras sinterizadas. Esta estrutura alcançou 57% de densidade relativa e sua densificação foi de apenas 4,7%. Nesse tipo de estrutura, a distribuição de tamanho de grão de tungstênio dentro da matriz de prata não é uniforme (Figura 7(b)). Os grãos de tungstênio mantêm a forma e o tamanho das partículas originais.

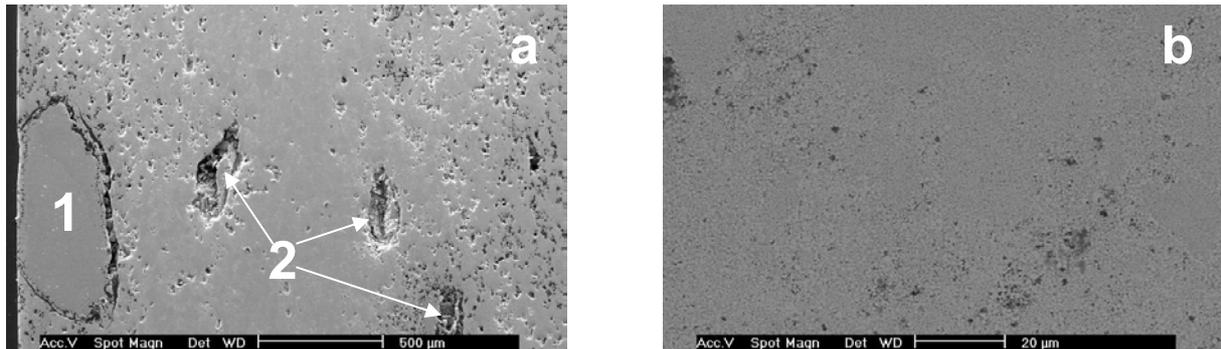


Figura 7. Micrografias da liga W-25%Cu preparada com pó misturado e sinterizada a 950°C por 5 min.. Uma vista com uma grande concentração de prata (1) e largos poros (2) (a) e um detalhe mostrando os grãos de tungstênio (b).

A estrutura sinterizada da amostra preparada com pó composto é completamente diferente daquela sinterizada com pó misturado, como pode ser visto na Figura 8. Ela é muito mais homogênea e nenhuma concentração de prata nem grandes poros são vistos (Figura 8(a)). A estrutura granulada com grânulos em forma de partícula composta obtida é resultante do pó composto. Os grânulos têm tamanhos diferentes e é difícil visualizar os grãos de W em seu interior.

Nesse estágio de sinterização em estado sólido, a fase prata das partículas compostas começa a sair e preencher o contorno dessas partículas (Figura 7(b)). Isto ocorre com maior intensidade à medida que a temperatura se aproxima do ponto de fusão da prata. A prata “amolece” e é puxada com maior intensidade das partículas compostas. Os contatos Ag-Ag crescem e preenche grande parte da porosidade estrutural. Isto deixa a estrutura instável. Os grãos (partículas compostas) começam a buscar um novo equilíbrio para a estrutura através do rearranjo dessas partículas. Como a fase prata está distribuída homogênea pela estrutura, a sua saída das partículas para preencher a porosidade em seu contorno e o início do rearranjo dos grãos faz com que a estrutura experimente uma significativa contração durante a sinterização em estado sólido.

O pó compósito é hábil para sinterizar em ambas as fases sólida e líquida. Enquanto no pó misturado as partículas de prata são rodeadas por partículas de tungstênio e o contato entre as partículas de prata depende da qualidade da dispersão e composição da mistura, no pó compósito a prata está presente em cada partícula individual do pó como matriz. Portanto, a matriz de prata de uma partícula “toca” a matriz de prata da partícula compósita vizinha. Isto é de fundamental importância para sinterização abaixo do ponto de fusão da prata porque a estas temperaturas somente contatos Ag-Ag podem formar pescoços e sinterizar. Dessa forma, a sinterização em estado sólido é favorecida pelo pó compósito. De fato, 42% da contração total sofrida pela amostra produzida com o pó compósito durante a sinterização ocorreram antes da fusão da prata.

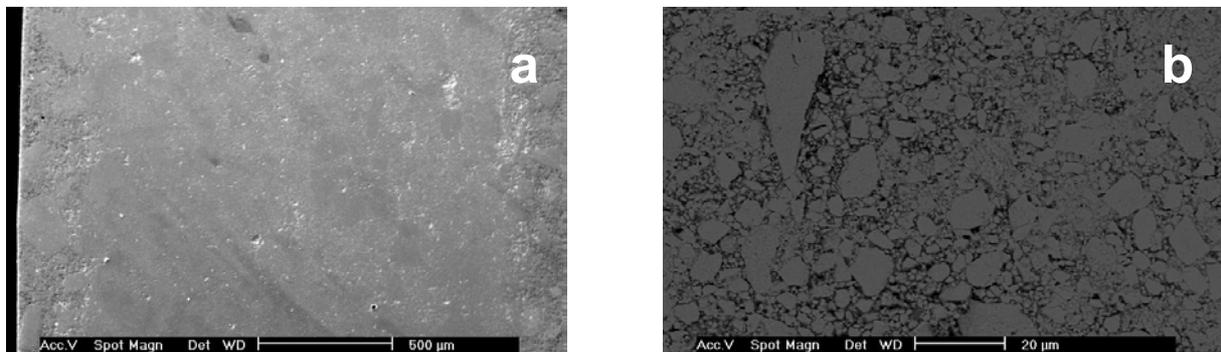


Figura 8. Micrografias da liga W-25%Cu preparada com pó moído por 110h e sinterizada a 950°C por 5min.. Uma vista da estrutura (a) e um detalhe mostrando o preenchimento da porosidade entre as partículas compósitas por prata advinda dessas partículas (b).

Outro fato que contribui para sinterização do pó consistindo de partícula compósita é o tamanho das partículas de tungstênio. Durante a moagem, as partículas de tungstênio são rigorosamente fraturadas e se tornam muito pequenas. As Figuras 9(a) e 9(b) mostram a diferença de tamanho de grão de tungstênio dos pós misturado e moído, respectivamente.

O tamanho médio das partículas de tungstênio originais é 0,78µm. O tamanho médio dos grãos de tungstênio da liga preparada com pó misturado é semelhante ao das partículas originais, como pode ser visto na Figura 9(a). Todavia, os grãos de tungstênio da liga preparada com pó moído (Figura 9(b)) são muito mais finos.

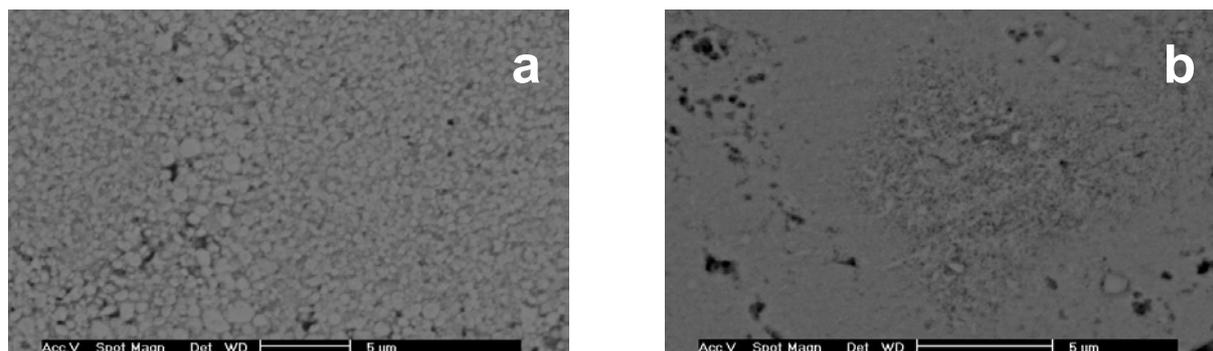


Figura 9. Micrografias da liga W-25%Cu sinterizada a 950°C por 5min. preparada com pó (a) misturado e (b) moído por 110 horas. Um detalhe da forma e tamanho dos grãos de W dentro da matriz de prata.

CONCLUSÕES

A sinterização de um pó composto W-25%Ag em estado sólido alcançou 81% da densidade teórica. A densidade desse pó aumenta significativamente quando a temperatura se aproxima do ponto de fusão da prata. Isto é causado pelo “amolecimento” da prata próxima do seu ponto de fusão, que a torna mais susceptível a ação das forças de capilaridade promotoras de sinterização. O tempo tem uma menor influencia na densificação e torna-se negligente para mais longo tempo em condições de isoterma. Isto independe da preparação do pó usado.

A estrutura do pó composto sinterizada em estado sólido tem a mesma forma de uma estrutura verde. As partículas compósitas são claramente discerníveis. A prata forma pescoços ligando as partículas compósitas e depois é puxada para fora das partículas compósitas preenchendo a porosidade em seu contorno.

O pó misturado obteve baixa densidade (59%) durante sinterização em estado sólido. Isto resulta da falta de continuidade da área de interface Ag-Ag causada pelas concentrações locais dos pós W e Ag. A fase prata é o principal agente de sinterização. Portanto, nos pós misturados a fase prata concentrada em uma região não consegue fazer contato com a fase prata de outra região. Isto dificulta a sinterização e produz estrutura heterogênea e com baixa densidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERN e CNPq pelo suporte financeiro (Projeto 35.0118/2005-1 (NV)) e aos laboratórios do NEPGN/UFRN através dos projetos CTPETRO-INFRA I e FINEP/LIEM.

REFERÊNCIAS

1. LEUNG, C.-H.; WINGERT, P. C. Microstructure effects on dynamic welding of Ag/W contacts. **IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology**. v. 11, n. 1, p. 64-67, 1988.
2. LEUNG, C.-H.; KIM, H. A comparison of Ag/W, Ag/WC and Ag/Mo electrical contacts. **IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology**. v. CHMT-7, n. 1, p. 69-75, 1984.
3. LEUNG, C.-H.; WINGERT, P. C.; KIM, H. J. Comparison of reignition properties of several Ag/W, Ag/WC and Ag/Mo electrical contact materials. **IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology**. v. CHMT-9, n. 1, p. 86-91, 1986.
4. Walkden, P.; Albiston, J.N.; Sale, F.R. Reduction of tungstates for production of silver-tungsten and silver-tungsten-nickel electrical contacts. **Powder Metallurgy**. v. 28, n. 1, p. 36-42, 1985.
5. GERMAN, R. M.; HENS, K. F.; JOHNSON, J. L. Powder metallurgy processing of thermal management materials for microelectronic applications. **Int. J. Powder Metallurgy**. v. 30, n. 2, p. 205-216, 1994.
6. DESFORGES, C. D. Sintered materials for electrical contacts. **Powder Metallurgy**. n. 3, p. 138-144, 1979.
7. COSTA, F. A. **Síntese e sinterização de pós compósitos do sistema W-Cu**. 2004, 185p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
8. KIM, J. C.; MOON, I. H. Sintering of nanostructured W-Cu alloys prepared by mechanical alloying. **NanoStructured Materials**. v. 10, n 2, p. 283-290, 1998.
9. 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.
10. SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**. n. 46, p. 1-184, 2001.
12. 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.
13. CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. Addison Wesley Publishing Company, Reading, MA, USA, 1979.

STRUCTURE AND DENSIFICATION OF A W-25wt%Ag COMPOSITE POWDER PREPARED BY HIGH ENERGY MILLING AND SINTERED IN SOLID STATE

ABSTRACT

The W-Ag pseudo alloys used in electric contacts are produced by sintering mixtures of W and Ag powders, followed by hot pressing and lamination of the sintered pieces to increase density. High energy milling is used to prepare composite powders due to the good dispersion and fine granulation it can produce. Both characteristics improve sintering. This work investigates the effect of the technique used to prepare the W-25%wAg powder on the densification and structure of the sintered material. Mixtures of W and Ag powders were prepared in a mixer and in a planetary mill for 110 hours in condition. A significant decrease of the crystallite size was measured by XRD for both W (13.05nm) and Ag (8.34nm) phases. Cobalt was detected as contaminant after milling by EDS and XRF. The sintered structures were observed under optical and scanning electron microscopes. Samples sintered at 950°C for 5min. presented 77% of relative density 42% of densification. On the other hand, sintered samples prepared with mixed powder reached only 57% of relative density and 4,7% of densification.

Keywords: solid state sintering, high energy milling, nanostructured W-Ag composite powder, W-Ag pseudo-alloys.