AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

SÍNTESE E SINTERIZAÇÃO DE PÓS COMPÓSITOS DO SISTEMA W-Cu

FRANCINÉ ALVES DA COSTA

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientador:
Dr. Francisco Ambrózio Filho

São Paulo
2004

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

SÍNTESE E SINTERIZAÇÃO DE PÓS COMPÓSITOS DO SISTEMA W-Cu

FRANCINÉ ALVES DA COSTA

IPEN
LIVRO
Nº 22988
BIBLIOTECA

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador:

Dr. Francisco Ambrozio Filho

SÃO PAULO

2004

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

DEDICATÓRIA

Aos Homens e às Mulheres que diante do sol, da sede, da fome e da miséria imposta pelas desigualdades sociais deste país, desafiam e sobrevivem, ano após ano, a seca Nordestina.

Ao generoso Pai todo poderoso
Aos meus pais e irmãos
A minha esposa Elisimar e
Aos meus filhos, Anna Beattriz e João Guilherme.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr Francisco Ambrozio Filho pelo apoio, orientação e sugestões durante a execução deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN-SP) pela oportunidade de realização deste trabalho e pelo uso das suas instalações.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da Bolsa de Doutorado e pelo apoio financeiro da Reserva Técnica através do Projeto nº 00-00255-9.

Ao Prof. Dr. Angelus Giuseppe Pereira da Silva (LAMAV–UENF) pelas sugestões e valiosas contribuições durante todas as fases deste trabalho, em especial, durante as análises dos resultados.

Ao Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes (UFRN) pelo uso das instalações e equipamentos do seu Laboratório durante a preparação de pós usados neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Nelson B. de Lima (IPEN) pelas valiosas contribuições durante as análises de difração de raios X deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Hélio Goldenstein (EPM/USP) pela disponibilização do microscópio óptico para caracterização microestrutural das amostras deste trabalho.

A Profa. Dra. Marycel E. B. Cotrim (IPEN) pela realização das análises químicas (ICP-AES) de alguns pós usados neste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Roberto Martinelli por permitir e auxiliar na execução das medidas granulométricas dos pós usados neste trabalho.

A Profa. Dra. Ana Helena de A. Bressiani por disponibilizar a matriz de compactação para preparação das amostras usadas nas medidas de condutividade elétrica.

Ao Dr. Edval G. de Araújo (IPEN) pelas contribuições durante a elaboração dos relatórios da FAPESP.

Ao Dr. Daniel Rodrigues (LMPMM/IPT) pelo auxílio na execução dos ensaios dilatométricos.

Ao Dr Thomaz Augusto Restivo (LABMAT–CEA) pela realização das caracterizações DTA e TG.

A MSc. Vera Lúcia R. Salvador e ao MSc. Marcos A. Scapin (IQ–IPEN) pela execução das análises químicas de fluorescência de raios X dos pós usados neste trabalho.

A MSc. Marilene Morelli Serna pelo auxílio na execução das análises de difração de raios X deste trabalho.

A Engenheira Ana Keiko da Metalpó Indústria e Comércio Ltda pela doação do pó de cobre usado neste trabalho.

Ao Eng. Wladimir Camargo Schultz da Brassinter Indústria e Comércio Ltda pela execução das medidas de condutividade elétrica das amostras deste trabalho.

A Nildemar Aparecido Ferreira, René Ramos de Oliveira, Celso Vieira de Morais e Glauson A. F. Machado pelo auxílio na caracterização microestrutural do material por meio de microscopias eletrônicas de varreduras.

A Hidetoshi Takiishi e Pedro P. de Freitas pelo apoio em atividades realizadas em seus laboratórios.

A Ana Maria Maiorino, Ilze Puglia, Sueli F. Z. Perillo, Vera Lúcia Garcia e Fernando Moreira pelo auxílio no cumprimento das normas e prazos durante a realização deste trabalho.

A Maria E. de S. Araújo, Edna Maria Alves, Doralice de Lima Xavier e Waldir Ferreira pelo auxílio durante a pesquisa bibliográfica.

Aos colegas Henrique Akira, João Franklin Liberati, Oscar Olímpio de Araújo, Luis Carlos E. da Silva, Lusinete Pereira Barbosa, Walter Ussui e Odília C. S. Ribeiro pela apoio cotidiano.

Aos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

SÍNTESE E SINTERIZAÇÃO DE PÓS COMPÓSITOS DO SISTEMA W-Cu.

Franciné Alves da Costa

RESUMO

O compósito W-Cu exibe altas condutividades térmica e elétrica. Além disso, seu coeficiente de expansão térmica pode ser ajustado para satisfazer aqueles dos materiais cerâmicos usados como substrato de semicondutores. Essas propriedades são dependentes da composição, do tamanho de partícula e, principalmente, do processo de fabricação. A moagem de alta energia de pós W-Cu permite a produção de peças sinterizadas de alta homogeneidade, com partículas de W muito finas e boa dispersão das partículas de W na fase dúctil de Cu. A moagem a seco ou a úmido tem uma marcante influência nas características do pó moído. Este trabalho discute o efeito da preparação de pós W-Cu na microestrutura das peças sinterizadas e o efeito desta microestrutura sobre a condutividade elétrica do compósito.Três técnicas de preparação de pós W-Cu foram utilizadas: mistura mecânica, moagem em moinho de bolas convencional e moagem de alta energia. Pós de APT-Cu e APT-CuO, contendo 30% em massa de Cu e CuO foram preparados por moagem de alta energia seguida de redução por hidrogênio. Pós de W-Cu com 30% em massa de Cu, a partir de pós comerciais de W e Cu foram preparados por mistura mecânica e moagem de alta energia. A distribuição de tamanho de partícula e o tamanho médio de cristalito de Cu e de W foram determinados por espalhamento de luz e difração de raios x, respectivamente. A contaminação dos pós durante a moagem foi investigada por fluorescência de raios x. As estruturas dos corpos sinterizados foram observadas por microscopia ótica e eletrônica de varredura. Amostras preparadas a partir do pó APT-30%Cu alcançou 96% de densidade relativa após sinterização em 1200°C por 60 minutos. Alta homogeneidade estrutural e grãos de W em escala submicrométrica foram observadas. Estas amostras apresentaram condutividade elétrica de 49 IACS, enquanto que amostras preparadas a partir de pós misturados mecanicamente e sinterizados nas mesmas condições obtiveram condutividade elétrica de 27 IACS, além de exibirem baixa densidade relativa e estrutura heterogênea.

SYNTHESIS AND SINTERIZATION OF W-Cu SYSTEM COMPOSITE POWDERS

Franciné Alves da Costa

ABSTRACT

The W-Cu composite exhibits high thermal and electrical conductivities. Furthermore its coefficient of thermal expansion can be adjusted to approach those of ceramic materials used as substrate of semiconductor devices. These properties depend upon the composition, particle size and mainly the fabrication process. High energy milling of W-Cu powders favors the production of highly homogeneous sintered pieces, very fine W particles and good dispersion of W particles in the ductile Cu phase. Wet and dry milling has a remarkable influence on the characteristics of the powder. This work discusses the effect of the preparation of the W-Cu powder on the microstructure of sintered pieces and the effect of the microstructure on the electrical conductivity. Three techniques of powder preparation were utilized: mechanical mixture, conventional ball milling and high energy milling. Powders of APT-Cu and APT-CuO with 30% in mass were prepared by high energy milling followed by hydrogen reduction. Powders of W-30w/oCu were prepared with commercial Cu and W powders by mechanical mixture and high energy milling. The particle size distribution and the crystallite mean size were determined by light scattering and XRD respectively. The contamination of the powders during milling was investigated by X ray fluorescence. The structures of the sintered pieces were observed by optical and scanning electron microscopy. Samples prepared with the APT-30%Cu achieved 96% of relative density after sintering at 1200°C for 60 minutes. High structural homogeneity and submicrometric W grains were observed. These samples exhibited electrical conductivity of 49 IACS. Samples prepared with powders mechanically mixed and sintered under the same conditions exhibited only 27 IACS of electrical conductivity, low relative density and heterogeneous structure.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

SUMÁRIO

Página

1. INTRODUÇÃO 01

2. REVISÃO DA LITERATURA 04
2.1 Materiais para contatos elétricos 04
2.1.1 Propriedades requeridas dos materiais para contatos elétricos 05
2.1.2 Principais aplicações dos contatos elétricos 07
2.2 Materiais para transferência de calor 08
2.2.1 Propriedades requeridas dos materiais para transferência de calor 10
2.3 Processamento de materiais pela rota da metalurgia do pó 12
2.3.1 Métodos de obtenção de pós 13
2.3.1.1 Metalurgia extrativa do pó de tungstênio 13
2.3.1.2 Pó de paratungstato de amônia (APT) 14
2.3.1.3 Pó de trióxido de tungstênio (WO_3) 14
2.3.1.4 Pó de tungstênio (W) 14
2.3.2 Técnicas de processamento dos pós de tungstênio/cobre 15
2.3.3 Caracterização de pós 15
2.3.4 Mistura e homogeneização de pós 16
2.3.4.1 Moagem de alta energia (MAE) 17
2.3.4.1.1 Variáveis do processamento por moagem de alta energia 18
2.3.4.1.1.1 Recipiente de moagem 18
2.3.4.1.1.2 Intensidade de processamento 19
2.3.4.1.1.3 Tempo de processamento 19
2.3.4.1.1.4 Meios de moagem 20
2.3.4.1.1.5 Razão entre massa de pó / massa de bolas 20
2.3.4.1.1.6 Atmosfera de processamento 20
2.3.4.1.1.7 Temperatura de processamento 21
2.3.4.1.1.8 Agentes de controle do processo 21
2.3.4.1.1.9 Tipos de moinhos 22
2.3.4.1.1.9.1 Moinho *shaker SPEX* 23
2.3.4.1.1.9.2 Moinho planetário 23
2.3.4.1.1.9.3 Moinho *attritor* ou *attrition* 24
2.3.4.1.1.9.4 Moinho de bola convencional (acrobata ou de copo) 25
2.3.4.1.2 Mecanismos de formação de liga por moagem de alta energia 26
2.3.4.1.2.1 Componentes dúctil-dúctil 26
2.3.4.1.2.2 Componentes dúctil-frágil 27
2.3.4.1.2.3 Componentes frágil-frágil 28
2.3.4.1.3 Aumento de solubilidade sólida 28
2.3.4.1.4 Formação de materiais nanocristalinos e amorfos em estado sólido 29
2.3.4.1.5 Moagem de alta energia nos sistemas imiscíveis, tal como: W-Cu 31
2.3.5 Conformação / Compactação de pós 32
2.3.6 Sinterização 34
2.3.6.1 Sinterização em fase sólida 35
2.3.6.1.1 Estágios da sinterização em fase sólida 36
2.3.6.1.1.1 Estágio inicial 36
2.3.6.1.1.2 Estágio intermediário 36
2.3.6.1.1.3 Estágio final 37

Página

2.3.6.1.1.4 Mecanismos de transporte de material....37
2.3.6.2 Sinterização com fase líquida....39
2.3.6.2.1 Estágio de rearranjo ou de fluxo líquido....41
2.3.6.2.2 Estágio de solução-reprecipitação....41
2.3.6.2.3 Estágio de sinterização em estado sólido....41
2.3.6.3 Consolidação do compósito tungstênio/cobre....42
2.3.7 Densificação por infiltração....45
2.3.7.1 Vantagens do processo de infiltração....48
2.3.7.2 Desvantagens do processo de infiltração....48

3 OBJETIVOS....49
3.1 Objetivos gerais....49
3.2 Objetivos específicos....49

4 MATERIAIS INICIAIS....50
4.1 Pó de paratungstato de amônia (APT)....50
4.2 Pó de tungstênio (W)....51
4.3 Pó de cobre atomizado (Cu)....52
4.4 Pó de óxido de cobre (CuO)....53

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL....55
5.1 Preparação dos pós....55
5.1.1 Mistura mecânica....55
5.1.2 Moagem em moinho de bolas convencional....55
5.1.3 Moagem em moinho de alta energia....57
5.1.3.1 Moinho planetário – *Fritsch Pulverisette 7*....57
5.2 Redução dos pós APT-30%pCu e APT-30%pCuO....60
5.3 Caracterização dos pós....61
5.3.1 Medidas de distribuição granulométrica....61
5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)....62
5.3.3 Análise química por energia dispersiva de raios X e espectrometria de fluorescência de raios X....62
5.3.4 Difração de raios-X (DRX)....62
5.3.5 Análises termogravimétrica (TG)....62
5.4 Compactação dos pós....63
5.5 Sinterização....63
5.5.1 Sinterização em forno resistivo....64
5.5.2 Sinterização com registro dilatométrico....66
5.6 Caracterização da microestrutura....66
5.6.1 Microscopia óptica....66
5.6.2 Microscopia eletrônica de varredura....67
5.6.3 Análise química usando energia dispersiva de raios X....67
5.6.4 Difração de raios X....67
5.6.5 Dilatometria....68

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO....69
6.1 Parte 1: Efeito do processamento nas características dos pós APT-30%pCu e APT-30%pCuO....69
6.1.1 Mistura mecânica do pó APT-30%Cu....70
6.1.2 Moagem do pó APT-30%Cu em moinho de bolas convencional....70

Página

6.1.3 Moagem dos pós APT-30%pCu e APT-30%pCuO em moinho de alta energia.....74
6.1.3.1 Moagem a úmido do pó APT-30%pCu em moinho planetário.....74
6.1.3.2 Moagem do pó APT-30%pCuO em moinho planetário.....77
6.1.3.2.1 Moagem a seco.....77
6.1.3.2.2 Moagem a úmido.....81
6.1.4 Moagem do pó de paratungstato de amônia em moinho de alta energia.....84
6.1.5 Efeito da moagem em moinho de baixa e de alta energia na granulometria dos pós APT-30%pCu.....87
6.2 Parte 2: Moagem de alta energia dos pós W-30%pCu.....89
6.2.1 Moagem a seco dos pós W-30%pCu em moinho planetário.....89
6.2.1.1 Pó de cobre grosso.....89
6.2.1.2 Pó de cobre fino.....94
6.2.2 Moagem a úmido dos pós W-30%pCu em moinho planetário.....97
6.2.2.1 Moagem em meio úmido.....97
6.3 Parte 3: Decomposição e redução por H_2 dos pós compósitos APT-30%pCu e APT-30%pCuO.....103
6.3.1 Cálculo estequiométrico das quantidades de W e Cu presentes nos pós compósitos após a redução.....103
6.3.2 Análise química dos pós compósitos APT-30%pCu e APT-30%pCuO após o processamento de moagem e redução por hidrogênio.....107
6.3.3 Análise termogravimétrica (TG) dos pós durante a redução por H_2.....108
6.3.3.1 Pó compósito APT-30%pCu moído em moinho de bolas convencional.....108
6.3.3.2 Pó compósito APT-30%pCuO moído em moinho planetário.....110
6.3.4 Evolução do processo de decomposição e redução por H_2 do pó compósito **B** moído a seco em moinho de bolas convencional.....112
6.3.4.1 Decomposição e redução em 213 °C.....113
6.3.4.2 Decomposição e redução em 337 °C.....114
6.3.4.3 Decomposição e redução em 550 °C.....116
6.3.4.4. Decomposição e redução em 570 °C.....119
6.3.4.5 Decomposição e redução em 700 °C.....119
6.3.4.6 Decomposição e redução em 785 °C.....121
6.3.4.7 Decomposição e redução em 800 °C.....122
6.3.5 Pó **MR** processado por mistura mecânica.....124
6.3.6 Pó compósito **PI** moído em moinho planetário.....125
6.3.7 Pó compósito **OI** moído a úmido em moinho planetário.....128
6.3.8 Pó compósito **O** moído a seco em moinho planetário.....130
6.4 Parte 4: Sinterização das amostras do pós compósitos APT-30%pCu com simultânea decomposição e redução por H_2.....133
6.4.1 Sinterização a 700 °C.....134
6.4.2 Sinterização a 900 °C.....135
6.4.3 Sinterização a 1050 °C.....137
6.4.4 Sinterização a 1100 °C.....138
6.4.5 Sinterização a 1150 °C.....139
6.4.6 Sinterização a 1200 °C.....140
6.5 Parte 5: Efeito da técnica de dispersão sobre a sinterização de pós W-Cu obtidos pela decomposição e redução por H_2 dos pós APT-30%pCu.....144
6.5.1 Sinterização dos pós W-Cu obtidos pela decomposição e redução por H_2 dos pós APT-30%pCu preparados por mistura mecânica.....144

Página

6.5.2 Sinterização dos pós W-Cu obtidos pela decomposição e redução por H_2 dos pós APT-30%pCu preparados em moinho de bolas convencional.....147
6.5.3 Sinterização dos pós W-Cu obtidos pela decomposição e redução por H_2 dos pós APT-30%pCu preparados em moinho planetário.....150
6.6 Parte 6: Efeito da técnica de dispersão na sinterização dos pós compósitos W-Cu obtidos pela decomposição e redução por H_2 dos pós APT-30%pCuO.....154
6.6.1 Sinterização dos pós W-Cu obtidos pela decomposição e redução por H_2 dos pós APT-30%pCuO moído a seco em moinho planetário.....154
6.7 Parte 7: Efeito da técnica de dispersão sobre o comportamento de sinterização dos pós W-30%pCu preparados com tungstênio comercial.....157
6.7.1 Mistura mecânica.....157
6.7.2 Moagem a seco em moinho planetário.....159
6.8 Parte 8: Efeito do ambiente de moagem sobre a sinterização dos pós compósitos W-30%pCu preparados com tungstênio comercial:.....166
6.8.1 Moagem a úmido em moinho planetário.....166
6.9 Parte 9: Comportamento de densificação dos pós compósitos W-Cu nanocristalinos durante a sinterização.....170

7 CONCLUSÕES.....173

8 SUJESTÕES.....176

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....177

1. INTRODUÇÃO

O compósito W-Cu é usado como contato elétrico e resistência de eletrodo de solda na Indústria Eletromecânica e como dissipador de calor e absorvedor de microonda em dispositivos microeletrônicos. A razão para isto é a alta resistência à solda e à erosão por arco, alta condutividade térmica e elétrica e um coeficiente de expansão térmica que pode ser ajustado para satisfazer aqueles dos materiais freqüentemente usados como substratos em dispositivos de semicondutores.

Ele é geralmente produzido por Metalurgia do Pó e a combinação de um metal de alta condutividade com um metal refratário é o único caminho para obtenção das propriedades mencionadas. As suas propriedades são dependentes da composição e do processo de fabricação. Assim sendo, o tamanho de partícula, a forma e a distribuição da fase refratária, a homogeneidade da microestrutura e a quantidade de poros afetam as propriedades elétricas, mecânicas e térmicas do material compósito.

Esse material compósito é comumente produzido pela infiltração de cobre líquido num corpo poroso de tungstênio pré-sinterizado. Essa rota de produção conduz a uma distribuição de fases que é determinada pela estrutura do compacto de tungstênio inicial. Ela é uma técnica limitada porque produz defeitos na estrutura (poros, lagos de cobre e aglomerados de tungstênio) que deterioram as propriedades do material, pois elas são sensíveis a esses defeitos[1-3]. Adicionalmente, as peças devem ser trabalhadas posteriormente para ajustar a forma do corpo infiltrado e para eliminar as irregularidades da superfície. Além disso, há limitação na faixa de composição química, pois o esqueleto sólido só admite um determinado limite da fase líquida infiltrante, sem que haja desintegração do corpo durante o processo.

A rota de mistura, prensagem e sinterização pode ser uma solução para esse problema, visto que as estruturas assim produzidas são mais homogêneas, requer um menor custo de produção e é possível a obtenção de peças com forma final ou próxima da forma final. O uso de moldagem de pó por injeção deve ser interessante especialmente para produzir formas complexas necessárias para os dissipadores de calor[4-9]. Todavia, a

estrutura do material deve ser densa e o sistema W-Cu é difícil de sinterizar devido à mútua insolubilidade do W e Cu e ao alto ângulo de contato do cobre líquido sobre o tungstênio.

A sinterabilidade desse sistema pode ser aumentada pelo uso de temperaturas mais altas durante a sinterização, de pó de tungstênio mais fino, de moagem ao invés de mistura e de ativadores de sinterização. No entanto, o ganho não é suficiente para produzir estrutura totalmente densa sem ativadores. Por outro lado, a presença de ativadores deteriora, consideravelmente, as propriedades físicas, como condutividade térmica e elétrica do material.

Várias tentativas têm sido feitas para aumentar a sinterabilidade do material compósito W-Cu sem a utilização de ativadores de sinterização. Há métodos químicos que produzem recobrimento de partículas de tungstênio ou fases de W e Cu nanodispersas [10]. Há, também, combinação de métodos químicos e mecânicos que usam moagem de óxidos de tungstênio e cobre para produzir uma fina dispersão seguida por redução com hidrogênio[11,12] ou produção do tungstato de cobre seguido por redução com H_2[13,15]. Há, ainda, métodos puramente mecânicos [16-19]. Todos esses métodos produzem misturas finamente dispersas que podem obter estruturas com densidade teórica ou com densidade próxima da teórica após a sinterização.

Recentes trabalhos[20-22] mostram que o cobre exerce o mais importante papel durante a sinterização do sistema W-Cu. Ele é o principal agente responsável pela densificação tanto em sinterização no estado sólido como em presença de fase líquida. A existência de uma rede de cobre por toda parte da estrutura causa grande contração antes da fusão e uma melhor distribuição do líquido após a fusão do cobre. Nos pós compósitos W-Cu constituídos por partículas compósitas de nanocristais de W e Cu, nas quais a fase frágil é finamente dispersa na matriz de cobre, o cobre é o responsável pela alta densificação durante a sinterização em estado sólido e pela dispersão e homogeneização da fase sólida no estágio de sinterização com fase líquida. COSTA et al. (2002)[23] sugerem que o grande aumento da densificação em temperaturas abaixo da fusão do cobre se deve à saída do cobre das partículas compósitas W-Cu para preencher a porosidade circunvizinha e ao rearranjo dessas partículas.

Os pós compósitos W-Cu são preparados a partir dos seus constituintes básicos (W e Cu) ou pela moagem de óxido de tungstênio com óxido de cobre e posterior redução por hidrogênio. HONG et al. (2002)[13] abordam uma nova técnica (processo mecano-termoquímico) de obtenção do pó compósito W-Cu a partir de um pó atomizado (*spray-*

dryed) de uma solução líquida de metatungstato de amônia e nitrato de cobre. Esse pó é decomposto ao ar para dar origem ao pó do óxido de W-Cu, o qual é moído e reduzido por hidrogênio.

Todavia, a literatura consultada não faz referência a nenhum estudo sobre a obtenção do compósito W-Cu por redução direta do sal de tungstênio (APT) com cobre ou com óxido de cobre durante a sinterização. Além disso, não são apresentados dados a respeito da influência da moagem de alta energia dos pós compósitos APT-Cu e APT-CuO sobre a morfologia, o tamanho de partícula e a sua estrutura cristalina, bem como sobre o comportamento de sinterização do compósito W-Cu obtido a partir da decomposição e redução desses pós.

Este trabalho é divido em partes que permitem uma compreensiva visão do assunto que está sendo tratado. Informações básicas da literatura a respeito dos assuntos sob investigação e associadas ao processamento dos pós e a consolidação do compósito W-Cu estão reunidas no capítulo 2. Os objetivos a serem alcançados neste trabalho são apresentados no capítulo 3.

Os materiais usados na preparação dos pós compósitos são mostrados no capítulo 4 e a descrição do procedimento experimental e dos experimentos realizados, assim como dos métodos para caracterização das amostras são detalhados no capítulo 5.

O capítulo 6 mostra os resultados obtidos e as discussões destes resultados, exibidos na seqüência dos tópicos investigados.

O capítulo 7 apresenta as conclusões dos resultados e o capítulo 8 apresenta as sugestões para futuros trabalhos. Por fim, as referências bibliográficas usadas neste trabalho são relacionadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão sobre os materiais e processos que são utilizados para diversas aplicações de contatos elétricos e de transferência de calor (dissipadores de calor usados em dispositivos microeletrônicos), dando ênfase à obtenção do compósito W-Cu pela rota da Metalurgia do Pó e pela técnica de sinterização com fase líquida.

2.1 Materiais para contatos elétricos

O primeiro material usado como contato elétrico foi a platina e o seu processamento na forma de pó ocorreu primeiramente no Equador, quando um pó deste metal foi misturado ao pó de ouro e aquecido[1]. Os contatos de platina foram introduzidos pela indústria dos sistemas telegráficos de comunicação no século XIX, devido ao seu rápido avanço na época e à necessidade de se produzir relés com maior confiabilidade. Todavia, a elevação do preço da platina e o desenvolvimento de novas tecnologias em processamento de novos materiais para contatos elétricos conduziram à descoberta de outros materiais para contato tais como: metais, ligas metálicas e compósitos de metal-não metal.

O tungstênio sinterizado foi introduzido pela General Electric (USA) em 1913, sendo o primeiro registro de uso de um material sinterizado para essa finalidade. Devido a sua alta resistência ao desgaste notou-se que o tungstênio poderia substituir a platina. A combinação de alta resistência ao arco e ao desgaste do tungstênio com a alta condutividade do cobre levou a General Electric (USA) em 1923 a obter e patentear um compósito W-Cu produzido por infiltração do cobre numa estrutura porosa de tungstênio pré-sinterizado[1]. Portanto, ele foi desenvolvido com a finalidade de ser usado como material para contato elétrico.

As limitações da tecnologia de obtenção do compósito W-Cu levaram à substituição do cobre pela prata e, juntamente com a introdução de novos compósitos sinterizados, ampliaram o número de materiais sinterizados tais como: W-Ag, Mo-Ag, WC-Ag e Ag-C.

Como os ambientes e as condições de funcionamento dos diversos contatos são bastante diferentes, não há e, talvez não haverá, um material único que satisfaça a todas as

exigências e funcione em todos os ambientes de trabalho. Conforme a literatura[2], o material ideal para contato elétrico deve apresentar os seguintes requisitos: a condutividade elétrica da prata, a resistência à corrosão do ouro, o baixo coeficiente de atrito da grafite, a resistência à abrasão dos carbetos metálicos e a refratariedade do tungstênio. Dessa forma, deve-se levar em consideração as propriedades elétricas, térmicas, mecânicas e químicas dos materiais de contato para cada aplicação.

Diversos aspectos são relevantes quando se deseja selecionar um material para contato elétrico e, entre esses, devemos levar em consideração, os seguintes aspectos:

a) as características elétricas do circuito e da corrente tais como: o tipo de corrente, alternada ou contínua, a voltagem de abertura e de fechamento do circuito, o tipo de carga, o tipo de ação e sua freqüência e a pressão de fechamento do contato;

b) as condições de funcionamento do contato elétrico;

c) o custo do material e do processo de produção do contato; e

d) a rota de produção deve ser o mais simples possível e de menor poluição ambiental.

Devido à não existência de um material com todas as propriedades necessárias para atender as exigências de operação dos contatos elétricos, conforme as solicitações de aplicação, vários materiais são empregados. Portanto, de acordo com a literatura[1,2], entre os materiais que são mais utilizados para contatos elétricos, destacam-se: Ag, Cu, Au, Pd, Rh, Pt, W, C, Ag-C, Cu-C, Ag-CdO, W-Ag, Mo-Ag, W-Cu, Mo-Cu, Ag-W-C, Ag-Ni, Pt-Ru, Pt-In, Pd-Cu, etc.

2.1.1 Propriedades requeridas dos materiais para contatos elétricos

No processo de seleção de materiais para contatos elétricos, deve-se perseguir algumas propriedades específicas, sem, no entanto, comprometer algumas qualidades essenciais do sistema, tais como, confiabilidade, tempo de vida e baixo custo. As propriedades específicas que devem possuir os materiais para contatos elétricos são[2]:

a) alta condutividade elétrica, garantindo alta densidade de corrente e menor aquecimento;

b) alta condutividade térmica, que dissipa rapidamente o calor e extingue o arco voltaico;

c) resistência à corrosão, com a qual os materiais de contato podem operar em ambientes agressivos;

d) propriedades mecânicas apropriadas a cada aplicação, como dureza e resistência ao impacto para impedir que os contatos venham a sofrer desgaste por forças de fechamento e fricção entre os pontos de contato fixos e móveis, durante repetidas operações de aberturas e fechamentos; e

e) os materiais de contato devem apresentar propriedades de conformação (maleabilidade, usinabilidade e ductilidade) para facilitar o processo de fabricação do contato e esses devem ser capazes de ser produzidos pela tecnologia do pó. A TAB. 2.1 mostra propriedades de materiais usados na fabricação de contatos elétricos.

TABELA 2.1 – Propriedades físicas de vários materiais para contatos elétricos[1-3,24].

Material % - peso	**Ponto de Fusão (°C)**	**Densidade Mg/cm³**	**Resistividade μΩ.cm**	**Condutividade %IACS**	**Dureza H**
Ag	960	10,50	1,59	107	26 (HV)
Au	1063	19,30	2,20	78	32 (HV)
Rh	1960	12,40	4,20	42	-
Cu	1083	8,89	1,70	100	55 (HV)
W	3410	19,30	5,50	32	240 (HV)
Pt	1769	21,40	10,60	16	40 (HV)
Pd	1552	12,00	8,80	20	45 (HV)
Ag – 10 CdO (PS)	960	9,30-9,80	2,15	72-85	42 (HRF)
Ag – 15 CdO (PS)	910	10,30	4,20	58	60 (HRF)
W – 20 Ag (PS)	960	16,10	2,90	40	140 (HV)
W – 70 Ag (PSR)	960	12,00	2,27	72-80	40-47 (HRB)
WC – 35 Ag (INF)	960	12,90-	3,50	30-37	95-105 (HRB)
Mo – 20 Ag (INF)	960	10,26	5,75	28-32	96-98 (HRB)
Mo – 50 Ag (INF)	960	10,10-	3,45	45-52	70-80 (HRB)
Mo – 70 Ag (INF)	960	10,30	2,97	56-60	46-48 (HRB)
Ag – 40 Ni (PSR)	960	8,90-9,60	2,50	44-47	40 (HR30T)
Ag – 5 C (PSR)	960	8,30-8,60	2,90	55-62	25 (HRF)
Ag – 10 C (PSR)	960	6,30-7,20	2,60	43-53	30 (HRF)
Cu – 5 C (PS)	1083	6,30	5,07	34	30 (HB)
Cu – 25 C (PS)	1083	2,60	338	0,51	12 (HB)
W – 30 Cu (INF)	1083	13,80-	2,80	36-51	86-96 (HRB)
W – 50 Cu (INF)	1083	11,96	34	45-63	80 (HRB)
W – 75 Cu (PSR)	1083	9,40-10,00	-	50-79	35-60 (HRB)
WC – 50 Cu (PS)	1083	11,20	1,88	43	95 (HRB)

Na TAB. 2.1, as siglas (PS), (PSR) e (INF) são denominações dadas aos materiais prensados – sinterizados, prensados – sinterizados – reprensados e prensados – sinterizados – infiltrados, respectivamente. Nos materiais compósitos, mostrados na tabela acima, são apresentados os pontos de fusão dos componentes de mais baixo ponto de fusão.

2.1.2 Principais aplicações dos contatos elétricos

As principais aplicações dos contatos elétricos são em ferramentas portáteis alimentadas por bateria, relés, partes móveis de reostatos e chaves elétricas, disjuntores, motores de partida de automóveis, etc. Os principais materiais empregados em contatos elétricos, bem como suas principais aplicações são apresentadas na TAB. 2.2. Nesta TAB. 2.2, as siglas PSR e INF possuem os mesmos significados das siglas mostradas na TAB. 2.1.

TABELA 2.2 – Relação dos principais materiais utilizados em contatos elétricos, processo de fabricação e suas principais aplicações[2,4,24,25].

Material e Composição	Método de Produção	Aplicações
Tungstênio – Cobre		
W – 70 Cu	PSR	Interruptores de circuitos (óleo), contatos condutores de correntes e semicondutores.
W – 50 Cu	INF	
W – 30 Cu	INF	
W – 10 Cu	INF	
Tungstênio – Prata		Equipamentos de aeronaves, motores de partida, contactores, material semicondutor, interruptores de circuitos (ar e óleo), relés e chaves.
W – 90 Ag	PSR	
W – 70 Ag	PSR	
W – 20 Ag	PSR	
Carbeto de Tungstênio - Prata		
WC – 90 Ag	PSR	Contatos de arco voltaico, interruptores de circuito, relés e chaves.
WC – 70 Ag	INF	
WC – 20 Ag	INF	
Molibdênio – Prata		Protetores de circuitos automáticos, semicondutores, interruptores de circuitos (ar e óleo), contactores, motores de partida, relés e chaves.
Mo – 70 Ag	PSR	
Mo – 50 Ag	INF	
Mo – 20 Ag	INF	
Prata – Óxido de Cádmio		Interruptores de circuitos de aeronaves, contactores, motores de partida, relés e chaves.
Ag – 10 CdO	PSR	
Ag – 15 CdO	PSR	
Prata – Grafite		Interruptores de circuito (ar), contactores, relés, reostatos, chaves e contatos deslizantes.
Ag – 5 C	PSR	
Ag – 10 C	PSR	
Cobre – Grafite		Motores de partidas, reostatos, contatos deslizantes, contactores e chaves.
Cu – 5 C	PSR	
Cu – 25 C	PSR	
Prata – Níquel		Interruptores de circuito (ar e óleo), contactores, motores de partida, relés e chaves.
Ag – 5 Ni	PSR	
Ag – 15 Ni	PSR	
Prata – Níquel - Grafite		Contatos deslizantes, reostatos, interruptores de circuitos (ar) e chaves.
Ag – 10 Ni – 2C	PSR	

Os contatos de W-Cu são usados devido às suas propriedades físicas únicas. Quando o contato é aquecido e o cobre volatiliza, isto resfria o esqueleto de W, que já possui um alto ponto de fusão (3410°C). Por essa razão, eles são usados em contatos para

arco de média e alta voltagem e em contatos para chaves de alta voltagem, entre outros. A FIG. 2.1 mostra vários contatos para arcos de média voltagem.



FIGURA 2.1 – Contatos produzidos com ligas de W-Cu para arcos de média voltagem (cortesia da PLANSEE – ENGENHARIA DE POTÊNCIA).

2.2 Materiais para transferência de calor

Os materiais utilizados em aplicações de transferência de calor, assim como em dissipadores de calor, requerem a combinação de duas propriedades básicas: alta condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica. O alumínio, por exemplo, possui diversas propriedades interessantes (alta condutividade térmica, baixo custo, baixa densidade, etc) porém, possui alto coeficiente de expansão térmica. Há materiais com baixo coeficiente de expansão térmica, assim como o INVAR, que não possui a desejada condutividade térmica e pode ser difícil de fabricar. Em um caso extremo, ao aço inoxidável faltam ambos, a condutividade térmica e o coeficiente de expansão térmica, mas é fácil de se trabalhar. Assim, um compósito consistindo de uma fase matriz de alta condutividade térmica e uma suficientemente baixa expansão térmica (tal como W-Cu, SiC-Al, Mo-Cu, AlN-Y_2O_3 ou AlN-Al) provém um meio para melhorar as propriedades térmicas. Em algumas aplicações pode haver dificuldades adicionais relacionadas ao comportamento dielétrico ou absorção de microondas.

O compósito W-Cu é um material popular de transferência de calor por causa de sua eficácia em trabalhos primitivos como contatos elétricos. Os dispositivos de transferência de calor podem ser fabricados com formas complexas usando moldagem de pó por injeção (*Powder Injection Molding-PIM*) e sinterização com fase líquida, enquanto formas simples podem ser fabricadas usando matriz de compactação. A FIG. 2.2 mostra alguns dos dispositivos feitos de W-Cu empregados como transferência de calor.

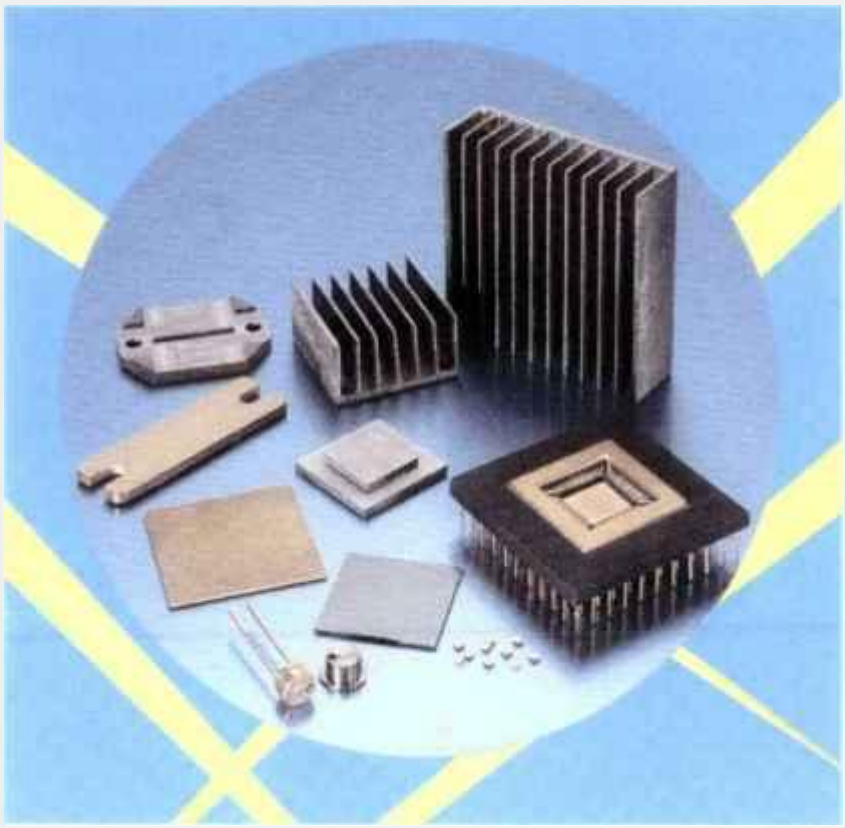


FIGURA 2.2 – Dissipadores de calor usados em dispositivos optoeletônicos e de transistor de potência (cortesia da SUMITOMO ELECTRIC, 1991)

Tem havido uma especial atenção para desenvolver novos sistemas de transferência de calor com baixa densidade e mais alta condutividade térmica. Nessa direção, há compósitos como SiC-Cu e SiC-Al. Entretanto, a baixíssima molhabilidade desses compósitos exigem um ajuste na energia interfacial para induzir a sinterização por fase líquida. A obtenção dos compósitos W-Cu e Mo-Cu é viável usando a técnica de sinterização com fase líquida e a mais baixa densidade do sistema Mo-Cu é a principal vantagem sobre o sistema W-Cu. Porém, a sua densificação por sinterização requer uma alta temperatura de processamento, distribuição homogênea do cobre e pequeno tamanho de partícula inicial, conduzindo a um mais alto custo de obtenção[26,27]. Além disso, o esqueleto de molibdênio oxida mais rapidamente e sofre erosão freqüentemente sob arco.

2.2.1 Propriedades requeridas dos materiais para transferência de calor

A miniaturização dos componentes eletrônicos e o aumento de velocidade dos processadores exigem o uso de novos materiais dissipadores de calor com baixo coeficiente de expansão térmica e alta condutividade térmica. Assim, dependendo da aplicação, as seguintes características são requeridas dos materiais para transferência de calor[5]:

a) compatibilidade térmica com os materiais que servem como substrato aos semicondutores, que significa alta condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica, menor ou igual a 7ppm/°C;

b) baixa densidade, ou seja, compósitos com peso leve para aplicações aeroespaciais do tipo SiC-Al;

c) componentes livres de defeitos;

d) tolerâncias estreitas;

e) compósitos com uma estrutura de poros fechada;

f) redução do custo de fabricação;

g) formação de um selo hermético de solda protetor contra penetração de atmosfera;

h) dependendo do *design* e do procedimento de montagem há, também, critérios adicionais de resistência e absorção de microondas que estão associados com o desempenho dos dispositivos, especialmente em alta freqüência e ambientes militares. A TAB. 2.3 lista os vários materiais utilizados em empacotamentos microeletrônicos e as suas quatro propriedades mais importantes. As propriedades são dadas para materiais puros.

No sistema W-Cu, o coeficiente de expansão térmica varia quase linearmente com a composição, para pequeno conteúdo de cobre, e será igual a 5 ppm/°C para 6 % em volume de Cu (3 % em peso de Cu). A aproximação do limite do coeficiente de expansão térmica de substratos cerâmicos dos semicondutores, que é de 7 ppm/°C, corresponde a 19 % em volume de Cu (em torno de 10 % em peso de Cu)[5]. A TAB. 2.4 mostra algumas das propriedades das ligas de W-Cu.

TABELA 2.3 – Relação dos diversos materiais usados em empacotamento microeletrônico e suas principais propriedades[5].

Material	Densidade (g/cm^3)	Expansão Térmica (ppm/°C)	Condutividade Térmica (W/(°C m))	Módulo Elástico (Gpa)
Alumina	3,96	7,6	39	360
liga de alumínio	2,70	24	177	71
nitreto de alumínio	3,29	5,8	270	345
berília	2,86	8,0	210	311
berílio	1,85	12	194	318
carbeto de boro	2,52	3,5	39	448
nitreto de boro	2,10	2,0	15	78
cobalto	8,90	13	96	211
cobre	8,96	17	403	145
corderita	2,58	2,3	1	118
epóxi	1,2	60	0	0,1
Arseneto de Gálio	5,32	6	46	100
Ouro	19,3	14	316	79
Invar	8,04	0,4	11	144
Ferro	7,86	12	75	196
Kovar	8,36	6	17	131
molibdênio	10,2	5	138	326
níquel	8,9	13	95	214
sílica	2,3	1	2	70
silício	2,34	4	139	113
carbeto de silício	3,21	5	270	414
prata	10,5	19	421	76
aço inox	8,0	15	14	216
tungstênio	19,3	4,5	174	411

Os compósitos de W-Cu e de W-Ag podem ser produzidos comercialmente com um teor de 10 – 60 % e de 20 – 50 % em massa de cobre e de prata, respectivamente, usando a técnica de infiltração. As ligas de W-Cu oferecem maior facilidade e menor custo de obtenção, mas apresentam o inconveniente de ser mais sensível aos ataques de oxidação, de forma que elas não podem ser aplicadas em meios corrosivos. Ao contrário, as ligas com prata possuem superior resistência à oxidação, mais alto custo e é de difícil obtenção[28]. A TAB. 2.5 mostra as propriedades das ligas de W-Cu e de W-Ag infiltrada com 20 e 35 % em massa de cobro e de prata, respectivamente.

TABELA 2.4 – Relação das principais propriedades das ligas de W-Cu[5,26,29].

Composições em massa	Consolidação	Densidade g/cm³	Cond. Elétrica %IACS	Cond. Térmica $Wm^{-1}K^{-1}$	Dureza HB 10	Módulo KN/mm²	Coef. de Expansão Térmica
W-10 Cu	Calculado	18,24	-	190	-	363	5,5
W-19 Cu	"	17,30	-	210	-	327	7,0
W-20 Cu		15,4	35	134	180	225	-
W-25 Cu		14,5	36	138	160	225	-
W-25 Cu	INF	14,50	33-48	-	90-100HRB	-	-
W-28 Cu	Calculado	16,45	-	223	-	299	8,1
W-30 Cu		14,0	43	147	160	230	-
W-30 Cu	INF	13,85-14,18	36-51	-	86-96HRB	-	-
W-35 Cu		13,5	47	155	150	200	-
W-35 Cu	Calculado	15,68	-	236	-	276	9,1
W-35 Cu	INF	13,35	54	-	83-93HRB	-	-
W-40 Cu		12,7	51	176	140	180	-
W-40 Cu	INF	12,80-12,95	42-57	-	75-86HRB	-	-
W-42 Cu	Calculado	14,98	-	247	-	257*	10,1
W-50 Cu		11,6	58	195	120	150	-
W-50 Cu	Calculado	14,09	-	266	-	235*	11,6

TABELA 2.5 – Relação das principais propriedades das ligas de W-Cu e W-Ag[28].

Propriedades	Ligas				Unidade
	W-20Cu	W-35Cu	W-20Ag	W-35Ag	
Densidade	15,4	13,5	15,6	14,0	g/cm³
Módulo de elasticidade (Young)	230	185	210	135	GPa
Dureza Brinell	180	130	180	100	HB10
Limite de resistência à tração 20 °C	400-460	340-380	240-470	300	MPa
Coeficiente de expansão térmica linear	8,5	-	8,7	-	n x 10^{-6}/K
Resistividade elétrica específica	0,050	0,038	0.050	0,040	μΩ
Condutividade térmica	134	155	138	154	W/m.K

2.3 Processamento de materiais pela rota da metalurgia do pó

A tecnologia do pó é, às vezes, uma rota alternativa na confecção de produtos e, outras vezes, a única alternativa de produção. Neste trabalho, a rota utilizada para obtenção do compósito de W-Cu é a metalurgia do pó. Esta rota compete com a técnica de fundição convencional e possui como vantagem a economia de energia, por ser realizada a temperatura inferior ao ponto de fusão de todos ou de alguns dos componentes, por obter produtos semi-acabados, pela facilidade de automação do processo, pela economia de

matéria-prima, além da possibilidade de controle da porosidade e da estrutura de grão, de acordo com a finalidade e emprego do produto final. As principais desvantagens com relação à técnica de fundição convencional estão ligadas, principalmente, ao maior custo do maquinário e à limitação de tamanho e formas das peças obtidas.

O processamento de materiais via rota da metalurgia do pó é dividido em etapas que partem da produção do pó e vão ao acabamento do produto final. Evidentemente, dependendo do produto que se queira obter, nem todas as etapas são necessárias. Para se produzir o compósito W-Cu por essa técnica três etapas são fundamentais: preparação do pó, conformação e consolidação do material.

2.3.1 Métodos de obtenção de pós

O pó é o produto inicial do processo de obtenção de peças e, devido à interdependência entre as etapas do processo, a produção do pó deve ser bem controlada para garantir o bom prosseguimento das etapas posteriores.

As características apropriadas ao pó são obtidas de acordo com os métodos utilizados na preparação do pó e estes devem estar comprometidos com fatores que confiram boas características às partículas do pó tais como: tamanho, forma, distribuição de tamanho, densidade e superfície específica, etc; de modo que o material a ser processado possa adquirir as melhores propriedades físico-químicas.

Há diversas técnicas de produção de pó e, às vezes, mais de uma pode ser utilizada para obter o mesmo tipo de pó. As principais técnicas de produção de pós metálicos[30-33] incluem cominuição mecânica, síntese química, decomposição ou precipitação, deposição eletrolítica e atomização de metal fundido. A escolha da técnica é determinada pelas propriedades do metal, a aplicação considerada, a pureza desejada e a economia do processamento[31].

2.3.1.1 Metalurgia extrativa do pó de tungstênio

O tungstênio é um elemento raro visto que sua concentração média é de 1,5 g/t na crosta terrestre[34]. Ele é encontrado sempre combinado na forma de minério de tungstênio como tungstato, com exceção da tungstenita, mas somente o grupo da Wolframita ((Fe, Mn)WO_4) e a Scheelita ($CaWO_4$) são de importância industrial. Esses minérios são triturados em britadores tipo martelo até atingir um tamanho de partícula desejado. Em seguida, eles são misturados com água e sofrem diversos processos de separação de impurezas por dissolução e precipitação até a obtenção do ácido tungstico.

A obtenção do APT a partir do ácido tungstico bruto ocorre depois dos processos de dissolução do ácido tungstico em amônia aquosa, filtração da solução de tungstato de amônia e da cristalização do APT.

2.3.1.2 Pó de paratungstato de amônia (APT)

O APT é o pó primário extraído dos minérios de Scheelita e de Wolframita para obtenção do pó de tungstênio. Ele é um sal composto por moléculas de amônia, d´água e de ácido tungstico e sua fórmula estequiométrica é: $(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42})4\ H_2O$.

O pó comercial de APT é obtido, geralmente, com 4 moléculas d´água. Todavia, pós com 6 e 10 moléculas também podem ser obtidos, embora não sejam comercializados com freqüência[26,31,34].

2.3.1.3 Pó de trióxido de tungstênio (WO_3)

O pó de WO_3 amarelo é produzido pelo desprendimento d´água e da amônia durante a decomposição térmica do APT entre 400 e 800 °C sob ar atmosférico. Quando o APT é calcinado sem a presença de ar, obtém-se o óxido de tungstênio azul (TBO) devido à redução de alguns átomos de tungstênio por H_2 advindo da decomposição da amônia (NH_3). O óxido azul contém além do WO_3 outros subóxidos de tungstênio ($W_{20}O_{58}$ e $W_{18}O_4$) e é, geralmente, mais usado que o óxido amarelo.

A composição química e a micromorfologia das partículas oxidas são determinadas pela duração e temperatura de aquecimento, além do potencial de redução da atmosfera de decomposição. A micromorfologia é muito importante na produção dos pós de tungstênio submicron.

2.3.1.4 Pó de tungstênio (W)

A obtenção do pó de tungstênio metálico é hoje realizada quase exclusivamente pela redução por hidrogênio dos óxidos de tungstênio de alta pureza (WO_3, WO_{3-x})[31,34]. Ela faz parte de uma rota complexa de processamento do APT, que ao ser decomposto produz o óxido de tungstênio (WO_{3-x}). Este é, então, reduzido numa corrente contrária de hidrogênio seco, em um forno tubular, com alimentação semicontínua. A razão de pressão parcial (PH_2/PH_2O) produz uma efetiva ferramenta para controlar a taxa de reação e tamanho de partícula do pó reduzido. Essa razão é determinada pela taxa de fluxo de gás, a temperatura de redução, altura da camada oxida e sua taxa de alimentação.

Há outros métodos de produção do pó metálico de tungstênio[31,34]. Um caso é a redução do óxido por carbono, o qual somente é usado para a produção de carbeto de tungstênio (carbonetação direta) e, um outro, é a redução realizada por dopagem com pequena quantidade de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (sal de Na ou Li).

2.3.2 Técnicas de processamento dos pós de tungstênio/cobre

O pó W-Cu pode ser obtido por vários processos, tais como: ***mistura*** que é executada por misturadores e ocorre sem quebra de partículas; ***moagem*** onde os pós de tungstênio e cobre são triturados e misturados num moinho de bola convencional[35,36]; ***moagem de alta energia (MAE)*** que utiliza a alta energia de moagem para formar pós compósitos, geralmente, durante longos tempos de moagem[37-40]; e o mais recente desenvolvimento, através do método mecânico/químico: ***método de calcinação/redução*** [11,41,42], onde óxido de cobre (CuO), juntamente com o WO_3 ou óxido de tungstênio azul (TBO), são moídos e misturados num moinho de bola ou de alta energia e em seguida calcinados para se obter o pó de $CuWO_4$ e, por fim, se faz a redução deste por hidrogênio para se obter o pó compósito W-Cu. Há, ainda, o *processo mecânico-termoquímico*[13] que obtém o compósito W-Cu a partir da decomposição e redução por hidrogênio de uma solução aquosa de metatungstato de amônia e nitrato de cobre moída.

Os processos de moagem/mistura, geralmente, são realizados por via úmida (ciclohexano, álcool industrial, heptano, etc.) ou com uma atmosfera protetora de gás inerte (argônio, nitrogênio, etc.) com intuito de evitar oxidação do pó durante o processo. Em seguida, o pó é conformado/compactado e sinterizado. A composição do compósito W-Cu depende do tipo de aplicação e, normalmente, varia de 50 a 80% em massa de tungstênio[6,34].

2.3.3 Caracterização de 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[31]. 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[42].

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[30.31.44.45]. Todavia, há outros diversos parâmetros com os quais se pode caracterizar um pó e estes, obviamente, possuem alguma importância tanto no processamento como nas propriedades do produto final. Tais características podem ser composição química, densidade aparente, escoabilidade, compressibilidade, fricção interpartícula, superfície específica, toxidade, reatividade, condutividade, piroforicidade, fases cristalinas presentes, umidade, entre outras.

São inúmeras as técnicas de caracterização dos pós, havendo também, várias técnicas distintas para medida de um mesmo parâmetro. Cada uma destas tem seus significados e seus limites de uso. O *Fischer Sub-sieve Size* é usado geralmente como uma medida de tamanho médio de partícula, mas é, na verdade, uma medida de permeabilidade ao gás de uma massa de pó. Há outras técnicas, como espalhamento por laser e sedimentação, que desempenham o mesmo papel da "*Fischer*" com maior precisão mas também com um custo mais elevado. Dependendo do tipo de pó e se sua granulometria for muito fina (pós sub-micra), os fornecedores geralmente usam diversas técnicas para caracterizá-lo, tais como: o tamanho *Fischer*, o espalhamento laser e/ou a sedimentação e a superfície específica pela técnica de adsorção de gás num aparato BET[31.33].

2.3.4 Mistura e homogeneização de pós

A mistura e homogeneização é 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 ao posterior processamento, tal como, preparação do pó para a etapa de compactação, e produzir pós com alta dispersão dos constituintes[33].

A mistura é uma operação na qual se procura dispersar intimamente 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 ações[3.32].

A homogeneização é misturar intimamente os pós para resultar numa composição nominal idêntica em todas as partes do pó. Nesta, procura-se assegurar ao pó uniformidade e mais adequação à compactação. Sendo assim, o tamanho de partícula, a forma das partículas e a distribuição de tamanho de partícula do pó têm que ser semelhante, de forma a evitar a segregação.

2.3.4.1 Moagem de alta energia (MAE)

A técnica de processamento de pós em estado sólido envolvendo repetidos ciclos de deformação, soldagem a frio, fragmentação e re-soldagem a frio das partículas dos pós, realizada em moinho de bolas de alta energia, é geralmente denominada Moagem de Alta Energia (*Mechanical Alloying*)[46-48].

A MAE é um processo de alta cominuição mecânica e foi primeiramente estudado por Benjamin[49] para produzir ligas endurecidas por dispersão. Ela teve início em torno de 1966[50,51] no Paul D. Merica Research Laboratory da empresa The International Nickel Company (INCO), nos Estados Unidos, quando da necessidade industrial de se produzir as hoje tradicionais superligas a base de níquel reforçado por dispersão de óxidos para aplicações na indústria aeroespacial.

Nessa técnica, os pós e os meios de moagem são colocados em um recipiente de moagem onde será realizada a agitação no moinho de alta energia. Os pós usados são, geralmente, pós comerciais com tamanho de partícula no intervalo de 1 a 200 μm. O tamanho de partícula só se torna crítico quando excede o tamanho das bolas. O tamanho diminui exponencialmente com o tempo de moagem, atingindo valores de poucos micrometros após alguns minutos de processamento[46].

Com o desenvolvimento alcançado ao longo das últimas três décadas, a MAE é hoje empregada para sintetizar ligas com equilíbrio e sem equilíbrio de fases partindo de pós pré-ligados ou de misturas de elementos. A síntese de não equilíbrio de fases inclui solução sólida supersaturada, fases quase cristalinas e cristalinas metaestáveis, nanoestruturas e ligas amorfas.

A técnica de processamento de não equilíbrio, assim como a MAE, tem conseguido sintetizar vários materiais que são difíceis ou não são possíveis de se produzir pelos métodos de processamentos convencionais, além de melhorar a produção de outros materiais. Assim, sistemas de sólidos imiscíveis, tais como W-Cu, W-Ag, Mo-Cu, WC-Cu, Cu-Fe e Ag-Fe, que são difíceis e freqüentemente impossíveis de se processar pela técnica convencional de processamento de solidificação, podem ser obtidos em fase sólida com distribuição homogênea da segunda fase pela utilização da MAE[50,52-57].

O termo *Moagem Mecânica* (MM) também é usado por alguns pesquisadores para designar tal técnica. Assim, emprega-se o primeiro termo (MAE) quando as misturas de pós (diferentes metais ou ligas/compósitos) são moídas juntas e há transferência de material durante o processo de obtenção de ligas homogêneas. Já o segundo termo (MM) é usado quando se realiza moagem com pós de composição uniforme ou estequiométrica,

tais como metais puros, intermetálicos ou pós pré-ligados, onde a homogeneização ocorre sem o requerimento de transferência de material[46,47,58].

Outros termos (*Moagem Mecânica* (MM) e *Desordem Mecânica* (MD)) também têm sido usados para se referirem ao termo mais genérico MAE. Porém, a distinção entre o uso dos termos MAE ou MM depende de ser requerida ou não transferência de material durante o processamento.

2.3.4.1.1 Variáveis do processamento por moagem de alta energia

O processamento de pós pela técnica de moagem de alta energia envolve a otimização de um número de variáveis para se alcançar à fase, a dispersão e/ou a microestrutura do produto desejado. Assim, os componentes importantes do processo de MAE são os materiais de partida, o moinho e as variáveis do processo. As variáveis do processo são interdependentes, de forma que elas podem atuar simultaneamente e o efeito de cada uma delas durante o processamento é influenciado pelas demais[46]. Alguns dos parâmetros mais importantes que influenciam as características finais dos pós processados são:

- Recipiente de moagem;
- Velocidade de processamento;
- Tempo de processamento;
- Meios de moagem;
- Razão entre a massa de bola / massa de pó;
- Atmosfera de processamento;
- Temperatura de processamento;
- Agente de controle do processo
- Tipos de moinhos

2.3.4.1.1.1 Recipiente de moagem

O processo, conhecido como MAE, é realizado em moinho de bolas de alta energia, tais como moinho *attritor*, moinho planetário, moinho spex e moinho zoz. Durante o processamento dos pós nesses tipos de moinhos, a energia de impacto dos corpos de moagem contra as paredes do recipiente de moagem pode remover material das paredes e dos meios de moagem, o qual será adicionado aos pós que estão sendo moídos. Caso o material do recipiente e dos meios de moagem seja diferente dos pós que estão sendo

processados, estes serão contaminados pelo material removido das paredes do recipiente e dos meios de moagem.

Uma maneira encontrada para se eliminar esse problema durante a MAE tem sido a utilização de recipientes e meios de moagem feitos com o mesmo material dos pós que estão sendo processados. Todavia, nesse caso, pode haver alteração da composição química do pó que está sendo processado pela incorporação dos elementos deslocados das paredes do recipiente de moagem.

2.3.4.1.1.2 Intensidade de processamento

A velocidade de moagem é um parâmetro muito importante para a MAE, pois quanto mais rápido o moinho gira mais alta será a quantidade de energia transmitida ao pó. Entretanto, a máxima velocidade que pode ser empregada é dependente do *design* ou tipo de moinho. O moinho de bolas convencional possui uma velocidade crítica de rotação na qual a velocidade máxima deve se encontrar exatamente abaixo deste valor crítico, para permitir que a queda das bolas ocorra da altura máxima e a máxima energia de colisão possa ser atingida.

Outra limitação para o uso da máxima velocidade de moagem deve-se ao fato que sob alta velocidade (ou intensidade de moagem) a temperatura do recipiente de moagem pode atingir valores muito altos. Isto pode causar alguns efeitos indesejados, tal como produzir recristalização do pó que havia amorfizado.

2.3.4.1.1.3 Tempo de processamento

O tempo de processamento é o parâmetro mais importante para a MAE e esse é, geralmente, selecionado para se alcançar um estado de equilíbrio entre a fratura e a soldagem a frio das partículas dos pós. O tempo requerido depende muito do tipo de moinho usado, da intensidade de moagem, da carga de pó, da razão entre a massa de bolas e massa de pó, do material a ser processado e da temperatura de moagem.

Durante o MAE, o tempo de processamento é tão importante que deve ser especificado de acordo com a combinação dos parâmetros acima mencionados e com o tipo de sistema de partículas de pó (dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil). Os pós não devem ser moídos por tempo mais longos que os requeridos, pois o nível de contaminação aumenta e algumas fases indesejadas podem ser formadas.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

2.3.4.1.1.4 Meios de moagem

Vários tipos de materiais (WC-Co, aço ferramenta, aço inoxidável, aço temperado, entre outros) são usados para obtenção dos meios de moagem. Esses devem apresentar uma alta densidade para que as bolas possuam alta inércia. Um maior tamanho (e alta densidade) dos meios de moagem também influencia na eficiência da moagem, visto que um maior peso das bolas transferirá maior energia de impacto as partículas dos pós. Assim, o tamanho dos meios de moagem determina a constituição final do pó.

Uma mais alta energia de colisão pode ser obtida com a combinação de bolas de tamanhos grandes e pequenos[59], além de minimizar a quantidade de soldagem a frio e a quantidade de pó que fica revestindo a superfície das bolas[60].

2.3.4.1.1.5 Razão entre massa de pó / massa de bolas

A razão entre a massa de bola e a massa de pó é uma variável muito importante no processo de moagem. A relação de 10:1 (dez para um) é, geralmente, a mais usada, principalmente, quando a moagem do pó é realizada em moinho com pequena capacidade, assim como o moinho SPEX. Em moinho com grande capacidade, uma relação entre a massa de bola e a massa de pó de 50:1 ou até mesmo de 100:1 pode ser utilizada.

Essa relação entre a quantidade de bola e a de pó usada durante a moagem afeta significantemente o tempo requerido para se alcançar uma fase partícular no pó, de modo que, quanto mais alta é essa relação, menor será o tempo exigido para se realizar tal processamento. Isto acontece porque o aumento na proporção em peso das bolas produz uma elevação do número de colisões por unidade de tempo e, conseqüentemente, maior energia é transferida as partículas do pó, o que promove mais rápido ligamento dos pós[46,48].

2.3.4.1.1.6 Atmosfera de processamento

A atmosfera de moagem pode ser um dos inconvenientes para o uso da técnica de MAE, devido a sua real possibilidade de contaminar os pós durante o processamento. A execução da moagem sob ar atmosférico conduz a formação de óxidos e nitretos nos pós, especialmente se os pós são naturalmente reativos[46].

O controle da atmosfera durante a moagem dos pós é dependente do tipo de material (metais, óxidos, ligas ou compósitos) e das finalidades específicas. Assim, diferentes atmosferas (nitrogênio ou amônia, hidrogênio, argônio e ar) têm sido usadas durante o processamento de pós por moagem de alta energia.

2.3.4.1.1.7 Temperatura de processamento

A velocidade, a freqüência das colisões e a energia de impacto dos corpos de moagem contra as partículas dos pós e de encontro às paredes do recipiente de moagem, além de produzir o trabalho desejado (síntese de um material, obtenção de uma fase ou liga, dispersão de um elemento no outro, aumento da solubilidade sólida, produção de nanoestrutura, homogeneização e amorfização de fases), conduzem à elevação da temperatura durante a moagem dos pós.

O aumento da temperatura de moagem interfere no processamento dos pós, impedindo o aumento da solubilidade sólida (em estado sólido) e da obtenção de fase amorfa. Por isso, a temperatura de moagem é um importante parâmetro desse tipo de processo e requer controle durante a realização da moagem dos pós nos moinhos de bolas de alta energia[46,47].

2.3.4.1.1.8 Agentes de controle do processo

Durante o processo de moagem, as partículas dos pós podem sofrer uma intensa deformação plástica. Esse processo de deformação plástica conduz à soldagem a frio das partículas. Todavia, a formação de ligas em estado sólido exige um estágio de equilíbrio entre os processos de soldagem a frio e fratura das partículas.

A redução do efeito da soldagem a frio das partículas dos pós pode ser alcançada com a adição de agentes de controle do processo (ACP) na mistura de pó durante a moagem. Os agentes de controle do processo são, principalmente, mas não necessariamente, compostos orgânicos encontrados no estado sólido, líquido e gasoso e que atuam como agentes tensoativos.

O seu mecanismo de atuação se dá pela sua adsorção na superfície das partículas dos pós, produzindo aumento da área superficial e, conseqüentemente, diminuição da energia superficial do material sólido. Isso minimiza a soldagem a frio entre as partículas, o que resulta em menor tempo de moagem e obtenção de pós mais finos. Um percentual de 1 a 5 % em massa na carga total de pó é a faixa normalmente usada, embora outros valores possam ser utilizados. O ácido esteárico, o hexano, o metanol e o etanol são os agentes mais importantes usados no processamento de pós por MAE[46].

A moagem produz decomposição da maioria dos agentes de controle do processo, os quais interagem com os pós e forma compostos. Esses compostos são incorporados as partículas do pó na forma de inclusões durante o processo.

A moagem de pós em temperaturas muito baixas (criomoagem) ou a sua realização com a presença de ar dentro do recipiente de moagem também são responsáveis pela minimização do processo de soldagem a frio, provavelmente devido à fragilidade das partículas dos pós.

A escolha de um agente de controle do processo depende da natureza dos pós que estão sendo moídos e da pureza do produto final desejado. O tamanho de partícula do pó final e o rendimento do pó são determinados pela natureza e quantidade dos agentes usados durante a moagem. Deve ser evidenciado que não há um agente de controle do processo universal e a sua quantidade depende dos seguintes parâmetros:

- das características de soldagem a frio das partículas do pó;
- da estabilidade térmica e química dos agentes de controle do processo; e
- da quantidade de pó e do meio de moagem usado.

A determinação do tamanho final, da forma e da pureza das partículas do pó está intrinsecamente relacionada com a natureza e a quantidade dos agentes de controle do processo e com o tipo de pó moído. O aumento do conteúdo dos agentes de controle conduz a uma diminuição exponencial do tamanho do pó para um certo tempo de moagem. Há um valor crítico para a relação entre a quantidade de agente de controle do processo e a massa de pó. Abaixo desse valor, a tendência predominante é o crescimento do tamanho de partícula, ao passo que valores superiores o tamanho de partícula tende a diminuir.

Isso ocorre porque para valores abaixo do crítico o processo de soldagem a frio é predominante, ao passo que acima do valor crítico o efeito dominante é o processo de fratura. Dessa forma, o tamanho de partícula é, geralmente, reduzido em 2 a 3 ordens de grandeza quando se usa uma grande quantidade de agentes de controle do processo.

2.3.4.1.1.9 Tipos de moinhos

A moagem de materiais tem sido um componente da mineração, do processamento cerâmico e da indústria da metalurgia do pó. Os objetivos da moagem incluem redução do tamanho de partículas, mistura e variação na forma da partícula. A produção de pós por MAE além desses objetivos pode produzir nanoestruturas e obter fases ou ligas de sistemas formados por pelo menos dois componentes. Isso ocorre devido ao aumento do processo de difusão em estado sólido promovido por essa técnica.

Os equipamentos de moagem de alta energia empregados apresentam diferença na sua capacidade, eficiência de moagem, controle de algumas variáveis do processo e

arranjos adicionais de resfriamento, aquecimento, etc. Uma breve descrição sobre os moinhos mais empregados na MAE é apresentada a seguir.

2.3.4.1.1.9.1 Moinho *shaker SPEX*

Os moinhos *shaker*, assim como os moinhos *SPEX*, possuem capacidade para moer aproximadamente de 10 a 20 g de pó e têm sido largamente usados em pesquisas de laboratórios. Nesse moinho de bolas de alta energia a carga de pó e de bolas são agitadas em três direções mutuamente perpendiculares a uma velocidade de aproximadamente 1200 rpm, promovendo alta velocidade das bolas (algo da ordem de 5 m/s) e, conseqüentemente, uma força de impacto das bolas extremamente grande. Por isso, esses moinhos são considerados como os de mais alta variação de energia[46,48]. O tempo necessário para se obter uma dada reação é de uma magnitude muito menor em moinho *SPEX* que em moinho *Attritor* ou Planetário.

Esse tipo de equipamento de moagem de alta energia pode conter um ou dois recipientes de moagem e, nesse caso, os dois recipientes de moagem podem ser abastecidos e moerem o pó simultaneamente. Alguns dispositivos de resfriamento forçado quando incorporados a esses tipos de moinhos permitem o aumento do tempo de moagem. O material do vaso de moagem exerce uma significante importância no processamento de moagem dos pós devido à possibilidade de contaminação dos pós pelo desprendimento de material das suas paredes. Por isso, vários materiais são usados na fabricação dos recipientes de moagem dentre esses carbeto de tungstênio, zircônia, aço inox, nitreto de silício, alumina, ágata e plástico.

2.3.4.1.1.9.2 Moinho planetário

O moinho de bolas planetário (*Fritsch Pulverisette* 5 ou 7) tem se tornado um popular meio para realização de experimentos de MAE. Ele possui uma autonomia para moer aproximadamente 100 g de uma vez. Nesse tipo de moinho, os recipientes de moagem e o disco suporte giram em sentidos opostos e a força centrípeta atua alternadamente no mesmo sentido e em sentido oposto, produzindo o efeito de fricção e de impacto das bolas contra o material que está sendo moído e as paredes do recipiente.

Esses moinhos podem ter duas (*Pulverisette* 5 ou 7) ou quatro (*Pulverisette* 5) estações de moagem e o recipiente e os meios de moagem estão disponíveis em oito materiais diferentes, incluindo ágata, nitreto de silício, corundum sinterizado, carbeto de tungstênio, zircônia, aço Cr-Ni, aço cromo, e plástico poliamida. Esses moinhos

apresentam maior velocidade linear das bolas, entretanto a freqüência de impacto é muito maior nos moinhos *SPEX*. Portando, quando comparados com os moinhos *SPEX*, os moinhos *Fritsch Pulverisette* possuem menor energia[46].

2.3.4.1.1.9.3 Moinho *attritor* ou *attrition*

Os moinhos *attritor* são fabricados com tamanhos e capacidades diferentes, além de poderem processar uma grande quantidade de pó (em torno de 0,5 até 40 kg) de uma única vez. Esse tipo de moinho é de simples operação. Os pós para serem moídos são colocados num recipiente estacionário, juntamente com os meios de moagem, e estes são agitados por um eixo vertical com braços (haste do moinho) que gira em alta velocidade. Esse induz os meios de moagem a exercer ambas forças cortantes e de impacto sobre o material. Dessa forma, a energia cinética concedida aos meios de moagem depende da velocidade de rotação da haste do moinho. A FIG. 2.3 mostra um esquema desse tipo de moinho.

O aumento da taxa de moagem no moinho *attritor* ocorre com a elevação da velocidade de rotação da haste. Todavia, em alta velocidade, quando a ação da força centrípeta das bolas excede a força de gravidade e as bolas forem jogadas para as paredes do recipiente, a ação da moagem deixa de ser exercida pelo moinho *attritor*.

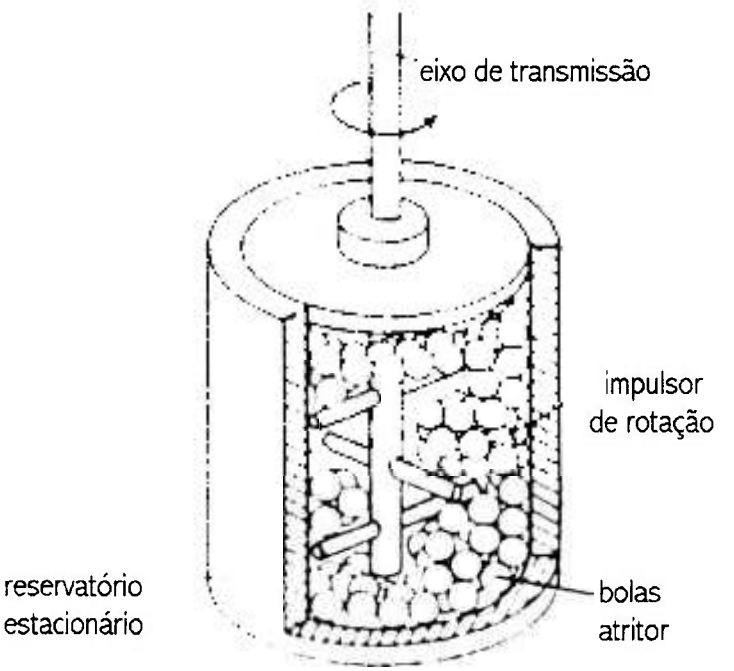


FIGURA 2.3 – Esquema de um moinho *attritor*[47].

Os recipientes de moagem são feitos de aço inoxidável e seu interior revestido com alumina, carbeto de silício, zircônia e poliuretano. Há também uma variedade de materiais usados para obtenção dos meios de moagem tais como vidro, cerâmica estática, zircônia, aço inox, aço carbono, aço cromo, mulita, carbeto de silício, nitreto de silício, sialon, alumina e carbeto de tungstênio. Os moinhos *attritor*, ao contrário dos outros dois moinhos citados anteriormente, são empregados tanto para pesquisas laboratoriais como para trabalho em larga escala[46].

2.3.4.1.1.9.4 Moinho de bola convencional (acrobata ou de copo)

O moinho de bolas convencional, de copo ou acrobata é usado quando se deseja promover uma pequena redução no tamanho de partículas, uma simples mudança na forma de partículas ou uma mistura de pós. Nesse tipo de moinho o recipiente cilíndrico gira sobre um eixo e as bolas ao caírem comprimem a carga de pó. As bolas podem rolar sobre a superfície das paredes do recipiente de moagem em uma série de camadas paralelas ou elas podem cair livremente e comprimirem o pó e as bolas que estão em baixo. A FIG. 2.4 mostra um esquema do moinho de bolas convencional.

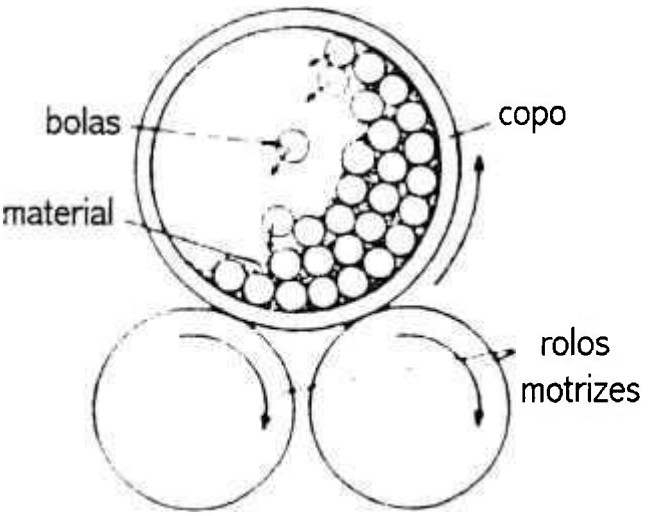


FIGURA 2.4 – Esquema da secção de corte de um moinho de bolas convencional[47].

O moinho de bolas convencional é um moinho de baixa energia. Em trabalhos de laboratório, o processamento de materiais em moinho *attritor* é 10 (dez) vezes mais rápido que nesse tipo de moinho[46]. Todavia, o moinho de copo pode ser considerado como moinho de alta energia quando seu diâmetro for muito grande (da ordem de metros) e operar exatamente próximo da velocidade de rotação crítica em que a força centrípeta

arremessa as bolas contra as paredes do recipiente de moagem. Portanto, para produção de ligas comerciais em larga escala, os moinhos *attritor* têm sido largamente substituídos pelos moinhos de bolas de convencional[47].

2.3.4.1.2 Mecanismos de formação de liga por moagem de alta energia

Na moagem de alta energia as constantes colisões entre as bolas-pó-bolas produzem defromação, soldagem a frio, fratura e re-soldagem a frio das partículas do pó. Esses processos de deformação e fratura definem a dispersão dos componentes, a homogeneização, as 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[46-48]. A MAE pode ser realizado com três diferentes categorias de componentes de pós metálicos ou ligas, tais como:

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

2.3.4.1.2.1 Componentes dúctil-dúctil

A descrição fenomenológica da MAE de componentes dúcteis foi primeiramente apresentada por BENJAMIN e VOLIN (1974)[61]. No estágio inicial, os componentes dúcteis tornam-se achatados em forma de chapas pelos micro-frojamentos, os quais são causados pelo processo de deformação. Num segundo estágio, essas partículas em forma de chapas são soldadas a frio, formando uma estrutura lamelar composta pelos metais constituintes. O processo de soldagem a frio produz o aumento do tamanho de partículas. Num terceiro estágio, quando o tempo de moagem aumenta, a dureza e, conseqüentemente, a fragilidade das partículas compósitas do pó aumenta pela elevação do seu nível de encruamento. Esse fenômeno de encruamento das partículas auxilia o processo de fragmentação das mesmas, as quais se tornam dimensionalmente mais equiaxial. No estágio final, o ligamento começa a ocorrer devido à combinação da diminuição da distância de difusão (distância interlamelar), aumento da densidade de defeito da rede e algum aquecimento produzido pela moagem.

O aumento do tempo de moagem produz um perfeito ligamento a nível atômico, resultando na formação de solução sólida, intermetálicos ou fases amorfas. Nesse estágio, o espaçamento das camadas torna-se tão fino ou desaparecem. Investigação realizada em

moinho *attritor* com pó de Fe[62] também sugere achatamento, soldagem a frio, fragmentação e equilíbrio do tamanho das partículas como os mecanismos de obtenção de pó por MAE. A FIG. 2.5 apresenta uma esquematização dos estágios desenvolvidos durante a MAE de componentes dúctil/dúctil.

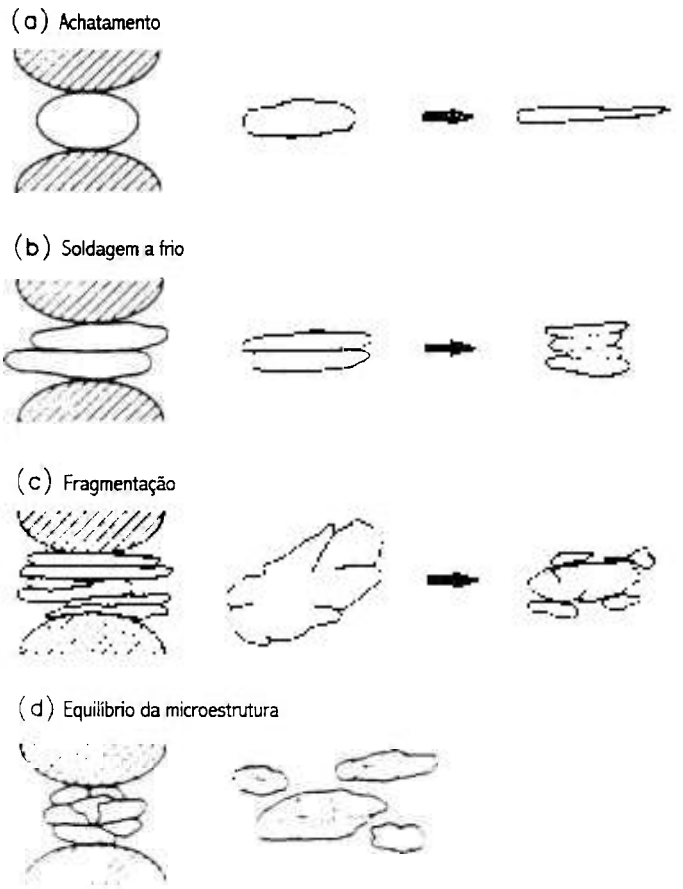


FIGURA 2.5 – Esquema dos estágios de moagem de pós dúctil-dúctil desenvolvidos durante a moagem de bolas de alta energia[62].

2.3.4.1.2.2 Componentes dúctil-frágil

A evolução microestrutural do sistema dúctil/frágil também foi descrita fenomenologicamente[49,61,63,64]. No estágio inicial de moagem, ocorre o achatamento das partículas dúcteis e a fragmentação dos constituintes frágeis ou partículas intermetálicas pelas contínuas colisões entre bola-pó-bola. As partículas frágeis fragmentadas são incorporadas às partículas dúcteis. Com o avanço da moagem e do processo de soldagem a frio das partículas dúcteis, essas partículas tornam-se encruadas e as lamelas tornam-se enroladas e refinadas.

A continuação da moagem conduz a um adicional refino 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 MA 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[46]. As tradicionais ligas reforçadas por dispersão de óxidos e essa lista de materiais apresentados (W-Cu, W-Ag, WC-Cu, WC-Ag, Mo-Ag e Mo-Cu) são exemplos de não formação de liga. Portanto, eles fazem parte do tipo de sistema sem solubilidade.

2.3.4.1.2.3 Componentes frágil-frágil

O ligamento entre componentes requer a presença de menos de 15% de material dúctil, visto que, esse ocorre devido às repetidas soldagens a frio e fraturas das partículas do pó e não há soldagem a frio sem a existência de partículas dúcteis[49]. Isto sugere que é improvável a obtenção de ligamento em sistemas consistindo de dois ou mais componentes frágeis. Porém, durante o processo de moagem de sistemas frágil-frágil, o componente mais mole (menos frágil) comporta-se de forma dúctil embebendo os componentes mais duros (mais frágeis) que são fragmentados. Um exemplo desse tipo de sistema é Si-Ge, onde partículas duras de Si são introduzidas na fase menos frágil de Ge.

Além disso, nesses sistemas frágil-frágil a ativação térmica é um requerimento crítico para ocorrer difusão, diferentemente dos outros sistemas dúctil-dúctil e dúctil-frágil onde a MAE tem alcançado ligamento em baixas temperaturas (temperatura de nitrogênio líquido). Essa diferença pode ser reflexo da maior distância difusional entre os grânulos frágil-frágil que são formados em vez da geometria lamelar dos componentes dúctil-dúctil e/ou o aumento do caminho de difusão promovido pelas várias deformações em sistemas dúctil-dúctil[46-48].

2.3.4.1.3 Aumento de solubilidade sólida

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. Isto é realmente mais notável em sistemas imiscíveis sólido e líquido que em sistemas imiscíveis sólidos[53,65].

O aumento de solubilidade sólida proporcionada pela MAE deve-se, principalmente, à formação de uma nanoestrutura ou de fases nanocristalinas durante a

moagem[65,66]. Esses materiais são obtidos pela deformação mecânica introduzida no pó, a qual produz refino das partículas, dos cristalitos e aumento de tensão na rede. Uma grande fração, em volume, de átomos presentes nos contornos de grãos desses materiais com grãos ultrafinos é esperada para aumentar a difusão e, conseqüentemente, a solubilidade sólida desses tipos de sistemas[46,51,67].

Os pós formados por nanocristalitos apresentam um maior volume de contornos de grãos. Além disso, a difusividade dos átomos componentes é aumentada pela grande quantidade de defeitos da estrutura e as tensões na rede de tal material. Por estas razões, os átomos do soluto substituem os átomos do solvente nos contornos de grãos e vice e verso. A rápida difusão dos átomos de um grão no outro conduz a uma rápida homogeneização e resulta na formação de solução sólida[46,67]. A energia armazenada nos contornos de grãos dos materiais nanocristalinos também pode servir como força motriz para formação de uma solução sólida.

Outros parâmetros, assim 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, e as várias teorias existentes na literatura a esse respeito não são capazes de explicar como isso ocorre em todos os sistemas de liga[51].

2.3.4.1.4 Formação de materiais nanocristalinos e amorfos em estado sólido

Os materiais nanocristalinos são materiais de fase única ou de múltiplas fases com tamanho de grão entre 1 e 100 nanometros. Esses materiais exibem interessante combinação das propriedades físicas, mecânicas e magnéticas, comparado com os materiais de tamanho de grão convencional (> 1 μm). Assim, eles apresentam elevada resistência, alta dureza, alta taxa de difusão e, conseqüentemente, reduzido tempo de sinterização para pós compactados[46,51,67].

O processamento de pós (elementares, preligados e/ou intermetálicos, misturas de intermetálicos ou mistura de intermetálicos e pós elementares) por moagem de alta energia envolve os eventos de deformação e fraturas 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. Isso pode conduzir a formação de materiais nanocristalinos pela redução do tamanho de grão a poucos nanometros. A literatura consultada[53,60,66,68-70]

mostra que vários sistemas são processados por MAE e facilmente obtidos como materiais nanocristalinas.

A diminuição na dimensão do tamanho de grão dos materiais nanocristalinos pela MAE produz um aumento na área de contorno de grão e, portanto, um aumento do número de átomos no contorno de grão, 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[67]. 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, conseqüentemente, da energia livre armazenada no sistema intermetálico, decorrente dos processos de deformação, soldagem a frio e fratura das partículas, também favorece a formação de fase amorfa durante a MAE[46,66,71]. A amorfização é, portanto, um processo dependente do armazenamento de energia livre, originária dos contornos de grão, que em geral inicia-se nos contornos de grão.

A formação de fases durante a MAE de misturas de pós elementares deve ocorrer na seguinte seqüência: 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[51]. Há diversas variáveis que controlam a amorfização, porém a intensidade de moagem (incluindo mais alta razão em massa de bola para a massa de pó) e a temperatura de moagem são as mais importantes.

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 bolas e a massa de pó e uma elevada velocidade de rotação. Isso 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 a temperatura de moagem determina a fase final produzida.

Dessa forma, valores intermediários de intensidade de rotação favorecem, aparentemente, a aceleração da amorfização devido ao aumento da área de contornos de grão, a qual conduz à transformação da fase cristalina para fase amorfa[46].

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.

2.3.4.1.5 Moagem de alta energia nos sistemas imiscíveis, assim como W-Cu

Os sistemas imiscíveis, assim como: 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 devido a sua mútua insolubilidade e o seu alto ângulo de contato, o qual diminui a molhabilidade do líquido sobre a fase sólida.

O diagrama de equilíbrio de fases do sistema W-Cu mostrado na FIG. 2.6 revela a completa imiscibilidade dos dois metais em ambas fases sólida e líquida. Essa limitação impede a obtenção de estruturas do compósito W-Cu totalmente densas pela técnica de sinterização.

O desenvolvimento de materiais nanocristalinos de sistemas imiscíveis pelo processo de não equilíbrio de fases em estado sólido, assim como MAE, tem sido conduzido por várias pesquisas[55-57,72-76], com intuito de elevar a sua sinterabilidade e, conseqüentemente, de produzir estrutura com densidade teórica ou próxima da densidade teórica, usando a técnica de sinterização com fase líquida.

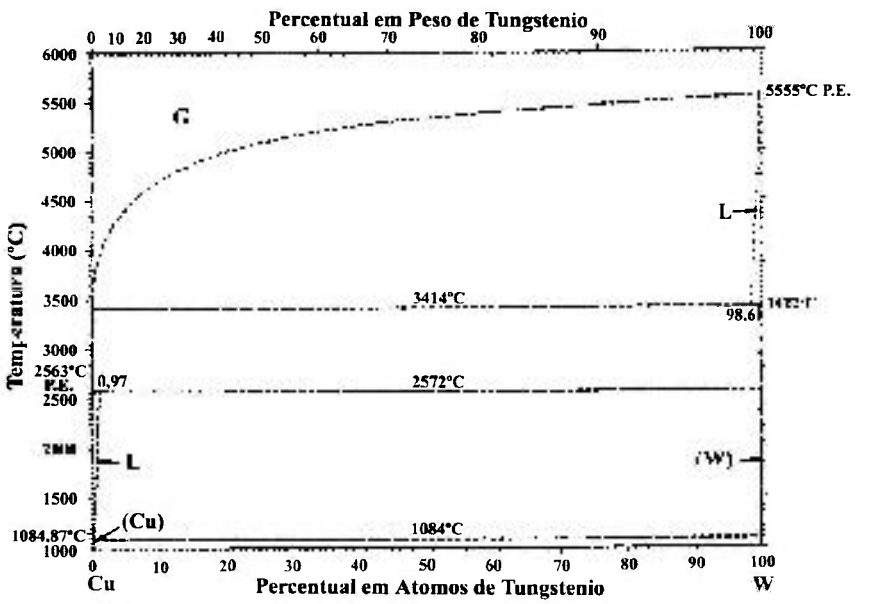


FIGURA 2.6 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema W-Cu a 1 atm[55].

Estudos desenvolvidos por GAFFET et al. (1991)[54] mostram que uma solubilidade parcial do cobre na rede cúbica de corpo centro do tungstênio, bem como, do tungstênio na rede cúbica de face centrada do cobre é induzida pela MAE realizada em moinho

planetário *Fritsch*. A intensificação da solubilidade é detectada pelo efeito no parâmetro de rede da solução sólida cristalina de ambos Cu(W) e W(Cu). RAGHU et al. (2000)[77] também sugerem que o aumento do parâmetro de rede da fase dúctil, detectado nos pós de W-Cu processados em moinho de alta energia, seja devido à solubilidade sólida metaestável do tungstênio na rede do cobre.

Varias justificativa têm sido propostas para tentar explicar a força (possível reação) que conduz à formação de solução sólida metaestável em sistemas imiscíveis. O acúmulo de energia, própria dos contornos de grão, dos defeitos ou da formação de produtos metaestáveis, é considerado como sendo um resultado, geralmente, do processo mecânico nos sistemas imiscíveis[53]. VELTL et al. (1991)[78] sugerem que a força motriz para a formação de uma solução sólida produzida por MAE pode advir da energia armazenada nos contornos de grão.

O compósito W-Cu é formado por um elemento refratário frágil e um elemento metálico de alta ductilidade, sendo enquadrado na categoria de componentes frágil – dúctil do processamento por moagem de alta energia. Durante os seguidos ciclos de deformação, soldagem a frio e fraturas, as partículas de tungstênio individuais são fraturadas e uniformemente dispersadas dentro da matriz de cobre. Isso contribui para o significante refino da microestrutura e dispersão da fase frágil[79]. Os níveis de refino e de dispersão da fase frágil na matriz de cobre são dependentes da intensidade e do tempo de moagem.

2.3.5 Conformação/compactação de pós

A etapa de conformação/compactação de pós tem por finalidade dar à massa de pó a forma da peça final ou próxima disso, obter as dimensões do compacto as mais próximas possíveis da peça final e obter também um compacto com resistência suficiente para que se possa manuseá-lo, além de contribuir com a densificação da peça pela marcante contração e fechamento da porosidade alcançada durante esse processo.

Na Metalurgia do Pó convencional, o pó é geralmente consolidado pela sua conformação em um molde ou matriz, normalmente com a aplicação de pressão. Isso porque muitas aplicações impõem que o produto final tenha alta densidade[27]. A densificação do pó pode ser alcançada por um dos dois métodos: 1) prensagem para obter alta densidade seguida por sinterização ou 2) prensagem e calor simultaneamente.

O termo "compactação" é usado para descrever consolidação sem a aplicação de calor[31]. A compactação é seguida por sinterização para alcançar a resistência desejada das partes finais. Consolidação a quente, na qual pressão e temperatura externa são

simultaneamente aplicadas, é também um método de compactação e já está se tornando altamente popular para fabricação de partes que suportam cargas a altas temperaturas e componentes cerâmicos.

Um esquema de compactação de pó é mostrado na FIG 2.7 e serve de base para definir os estágios de compactação. No início da compactação, o pó é submetido a baixas pressões. Antes da aplicação da pressão, o pó solto possui um excesso de espaços vazios, nenhuma resistência e um baixo número de coordenação, tornando sua densidade aproximadamente igual à densidade aparente. Quando uma pequena pressão (0,03 MPa) é aplicada ao pó[27], a primeira resposta é o deslizamento e rearranjo das partículas, sem ocorrência de deformação plástica ou fratura, com subseqüente preenchimento dos poros largos. Isso faz com que se obtenha um mais alto empacotamento de coordenação. O rearranjo é auxiliado pelo acabamento e dureza da superfície de partícula, onde a consolidação é, portanto, controlada pelo aspecto geométrico do aglomerado de pó.

Um aumento de pressão produz um melhor empacotamento das partículas e conduz a uma diminuição da porosidade do pó compactado devido ao aumento da formação de novos contatos e, conseqüentemente, a um aumento da área de contato entre partículas. Os pontos de contatos sofrem deformação elástica e uma energia elástica residual é armazenada em todos os pontos dentro do compacto durante o ciclo de compactação. Sob alta pressão, o compacto aumenta sua densidade por ampliação dos contatos através de deformação plástica e as forças transmitidas dentro do compacto se tornam mais isotrópicas.

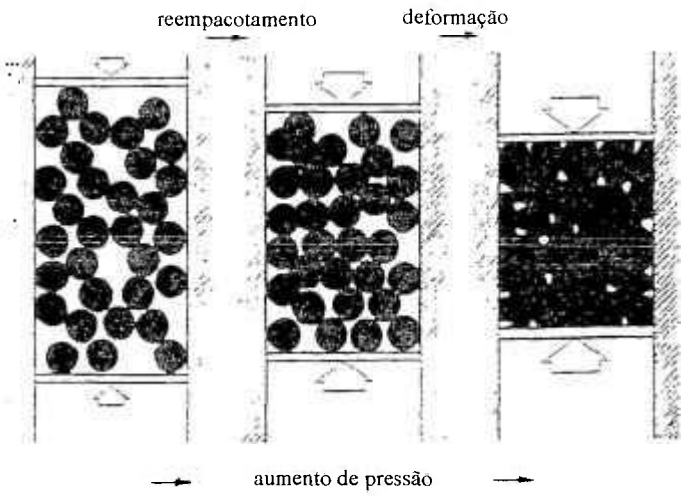


FIGURA 2.7 - Simplificação dos estágios de compactação de pós metálicos em matriz unidirecional[27].

Portanto, a pressão causa deformação localizada nos contatos, conduzindo a um encruamento de partícula e permitindo a formação de novos contatos. A zona de contato interpartícula leva a um aparecimento de achatamento com um contorno circular. Durante a deformação, um maior empacotamento das partículas e solda a frio nos contatos interpatículas contribuem para o desenvolvimento da resistência do compacto[27,31]. A resistência do compacto após a prensagem e antes da sinterização é denominada de resistência a verde.

Compósitos W-Cu, quando produzidos por infiltração, requerem a compactação de pó de tungstênio puro ou de uma mistura deste com uma pequena adição de uma substância que atua como ligante entre as partículas de tungstênio. Mais recentemente tem sido usado moldagem de pó por injeção (PIM) como técnica de conformação associada à sinterização com fase líquida para a produção das formas complexas dos dispositivos empregados na microeletrônica[73,80-84]. Algumas tentativas têm sido feitas no sentido de se usar essa técnica de conformação (PIM) associada à sinterização, juntamente com o processo de infiltração de peças do compósito W-Cu[8].

2.3.6 Sinterização

A sinterização ou densificação é um fenômeno termodinâmico irreversível, que transforma um compacto de pó instável, com excesso de energia livre, em um sólido mais resistente mecanicamente. O fenômeno de sinterização envolve a fusão de partículas, redução de volume, diminuição e fechamento de porosidade e aumento no tamanho de grão[85].

A sinterização é a etapa mais importante ou, pelo menos, uma das mais importantes no processamento de materiais por metalurgia do pó e cerâmica. É nessa etapa que a massa de partículas já conformada ganha resistência mecânica e adquire quase todas suas propriedades finais, sendo, portanto, considerada como o processo responsável pela densificação (eliminação da porosidade) do agregado de pó em contato físico[86].

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 e 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. Portanto, o mais razoável é elaborar um modelo para cada sistema a ser estudado[87].

Conforme o tipo de sistema e a fase, na qual o sistema sinteriza, destacam-se dois tipos de sinterização, as quais são denominadas sinterizações em fase sólida e sinterização com fase líquida. A sinterização em fase sólida ocorre em temperatura onde nenhum dos elementos do sistema atinge o ponto de fusão. Essa é realizada com transporte de material (difusão atômica, transporte de vapor, fluxo viscoso, etc). Com o intuito de promover uma maior força motriz, a sinterização em fase sólida, às vezes, ocorre com adições muito pequenas de elementos reativos que alteram o equilíbrio entre a energia superficial das partículas e a energia de contorno de grão, favorecendo a sinterização.

A sinterização com fase líquida é caracterizada pelo aparecimento de um líquido à temperatura de sinterização. Esse tipo de sinterização pode ocorrer por dois processos diferentes: um, quando o líquido permanece presente durante todo o tempo, no qual o compacto está na temperatura de sinterização e outro, também chamado de sinterização com fase líquida transiente, onde o líquido é formado durante o aquecimento do compacto à temperatura de sinterização e desaparece por interdifusão durante a temperatura de sinterização do mesmo[30,32,88].

Dar-se-á destaque especial à sinterização com fase líquida onde um líquido está presente durante todo o período de densificação e à sinterização no estado sólido, na presença de um líquido, sem que este líquido ocorra por adição de substância ativadora.

2.3.6.1 Sinterização em fase sólida

A sinterização em fase sólida ocorre em sistemas com um ou mais componentes na ausência de líquido durante todo o processo de sinterização. Ela é utilizada na Metalurgia do Pó quando se deseja obter material com porosidade controlada ou próxima da densidade teórica, em temperatura inferior a da formação do líquido, ou na sinterização de sistemas monofásicos.

A sinterização em fase sólida é um processo de remoção dos poros entre as partículas iniciais, acompanhado pela contração do corpo, combinado com simultânea formação e crescimento de fortes vínculos entre partículas adjacentes (os pescoços)[45]. Portanto, para que este processo ocorra, é preciso haver transporte de materiais, tais como: fluxo viscoso (caso dos vidros, materiais amorfos e também cristalinos, submetidos à pressão), transporte de vapor (materiais com altas pressões de vapor) e difusão atômica (nos cristais).

Nos três casos (fluxo viscoso, transporte de vapor e difusão atômica), o material é deslocado de diversas regiões para as regiões de alta superfície específica (também alta

energia específica) que são as irregularidades superficiais das partículas e as regiões de contato entre partículas vizinhas[30,86]. Nessas regiões de contato surgem as soldas, chamadas pescoços, que unem diferentes partículas e conferem rigidez ao corpo. Com o aumento desses pescoços, o corpo ganha mais em rigidez e torna-se mais denso, porque as partículas começam a se aproximar umas das outras em decorrência do transporte de matéria entre elas. A porosidade começa então a diminuir, a se isolar e a desaparecer.

A força motriz para o transporte de massa, que sairá das partículas em direção à porosidade e que conduz à sinterização em estado sólido, é a redução de energia livre do sistema, manifestada pela diminuição da curvatura superficial e eliminação da área superficial[3,27,31,88].

2.3.6.1.1 Estágios de sinterização em fase sólida

O processo de sinterização em estado sólido, segundo modelos teóricos, é dividido normalmente em três estágios que são denominados de estágio inicial, intermediário e final[27,45,88]. Uma descrição de como se processa a densificação da estrutura em cada estágio de sinterização é abordada a seguir:

2.3.6.1.1.1 Estágio inicial

É caracterizado pela formação de contornos de grãos na área de contato entre partículas ou formação e crescimento de pescoços interpartículas, a partir dos contatos estabelecidos durante o processo de compactação, conduzido até o instante onde estes começam a se interferir. É nessa etapa que começa a haver contração no agregado ou compacto de pó devido aproximação de centro das partículas[30]. A densidade relativa do campacto pode aumentar de 50 para 60 % devido, principalmente, ao aumento de empacotamento das partículas[45].

2.3.6.1.1.2 Estágio intermediário

É caracterizado pela grande densificação do compacto, algo entre 70 e 92% da densidade teórica, e pela lisa estrutura de poro em forma de cilindro interconectado. É nesse estágio que as propriedades do compacto são predominantemente desenvolvidas. Esse estágio se encerra quando a estrutura de poro possui 8% de porosidade remanescente. Nesse ponto, há um colapso dos poros cilíndricos em poros esféricos, os quais não são eficazes para inibir o crescimento de grãos[89]. Um pequeno tamanho de grão é muito importante para manter uma alta taxa de sinterização.

2.3.6.1.1.3 Estágio final

É caracterizado pelo isolamento dos poros na região dos contornos dos grãos e eliminação gradual da porosidade por difusão de vacâncias dos poros ao longo dos contornos de grãos com somente uma pequena densificação da estrutura. A densificação, a coalescência (arredondamento) e engrossamento de grãos, como também de poros, acontecem simultaneamente durante esse estágio[31,90,91]. A FIG. 2.8 mostra a ilustração da seqüência dos estágios de sinterização em fase sólida, partindo de uma massa de pó solto com partículas esféricas de mesmo diâmetro.

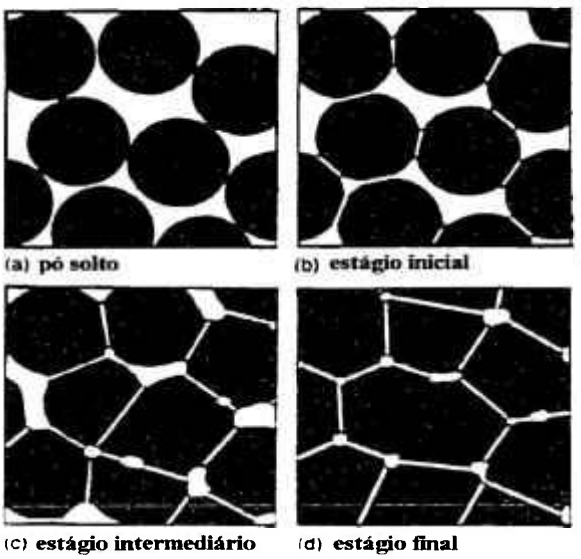


FIGURA 2.8 – Desenvolvimento da microestrutura de uma massa de pó durante o processo de sinterização[45].

2.3.6.1.1.4 Mecanismos de transporte de material

Os mecanismos de transportes responsáveis pela transferência de matéria, no decorrer do processo de sinterização em estado sólido, são basicamente a difusão atômica, transporte de vapor (evaporação e condensação) e fluxo plástico e viscoso[85]. No caso dos metais, os processos difusionais atômicos são os únicos responsáveis pelo transporte de material durante a sinterização e este ocorre predominantemente por difusão de vacâncias[31,90,92]. A FIG. 2.9 esquematiza os diversos caminhos de difusão atômica e suas devidas fontes.

Os poros são vistos como fonte de vacâncias. Dessa forma, investiga-se os mecanismos de transporte de matéria através da movimentação das vacâncias para compreender a densificação de um compactado de pó.

A eliminação dos poros ocorre através dos seguintes fluxos de massa[89,90]: primeiro, ao longo da superfície da partícula (*difusão por superfície*), que não conduz à

densificação e é ativada pelo pequeno tamanho de partícula, o que necessita de menos tempo de sinterização ou uma baixa temperatura de sinterização.

Segundo, sobre os espaços de poros (*evaporação-condensação),* que também não contribui para contração; terceiro, ao longo do contorno de grão (*difusão por contorno de grão)*, que controla o processo de sinterização, resultando em contração, pois o transporte atômico é mais rápido nessa região. Todavia, a sinterização através de difusão por contorno de grão é aumentada com o uso de tamanho de partícula pequeno (que contém contornos de grãos com alto ângulo).

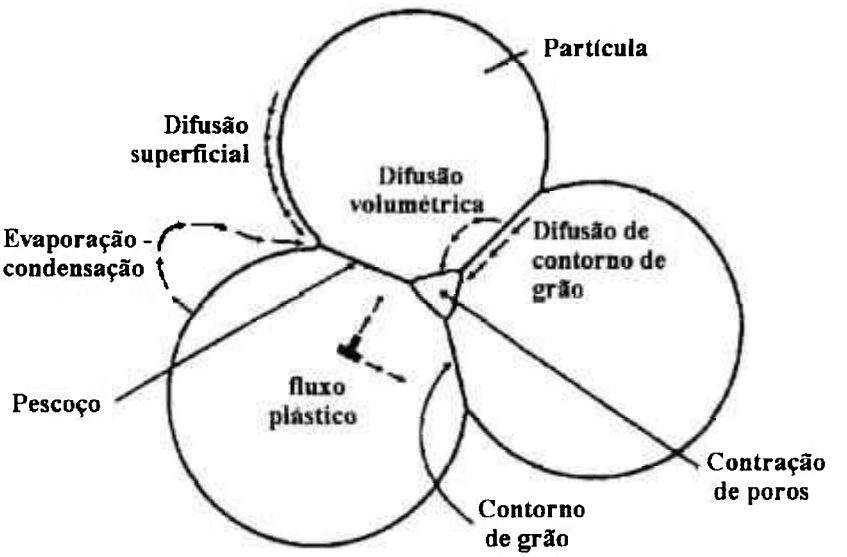


FIGURA 2.9 – Mecanismos de transporte de massa e crescimento de pescoço durante a sinterização[90].

Quarto, no interior da rede (*fluxo viscoso ou difusão por volume)*, que também controla a sinterização, produzindo densificação do compacto sinterizado. Além disso, vacâncias podem migrar entre poros, conduzindo ao crescimento de largos poros quando os menores poros se contraem. Esses mecanismos de transportes de massa juntamente com as fontes e sumidouros do fluxo de massa são resumidos na TAB. 2.6.

A concentração de vacâncias está associada ao seu potencial químico e este com a diferença de pressão através da interface. Portanto, a concentração de vacância não é função unicamente da temperatura, mas, também, do potencial químico e da pressão a que a superfície do metal está sujeita[27,30,86].

A concentração de vacâncias em superfícies curvas é maior que em planas. Devido a esse gradiente de concentração, as vacâncias migram da região do pescoço para outras regiões com menor gradiente de concentração, ou, equivalentemente, átomos difundem de

várias regiões da partícula (a superfície e o contorno de grão) para o pescoço, promovendo seu crescimento[27,86].

TABELA 2.6 – Mecanismos de fluxos de massa durante a sinterização com fase sólida[31].

Mecanismo	Fontes do fluxo de massa	Sumidouro do fluxo de massa	Contribuição para contração
a) Fluxo plástico (fluxo viscoso em materiais não cristalinos)	Matriz	Pescoço	Sim
b) Transporte por fase de vapor	Superfície	Pescoço	Não
c) Difusão por superfície	Superfície	Pescoço	Não
d) Difusão pela rede	Superfície	Pescoço	Não
e) Difusão pela rede	Contorno de grão	Pescoço	Sim
f) Difusão pela rede	Discordância	Pescoço	Sim
g) Difusão por contorno de grão	Contorno de grão	Pescoço	Sim

2.3.6.2 Sinterização com fase líquida

A teoria geral descreve a sinterização em fase líquida como ocorrendo em três estágios: estágio de rearranjo ou de fluxo líquido, estágio de solução e reprecipitação ou acomodação e estágio de sinterização em estado sólido[30,44,90,94]. Na FIG. 2.10 é esquematizada a alteração sofrida por uma mistura de pós durante os estágios de sinterização em fase líquida.

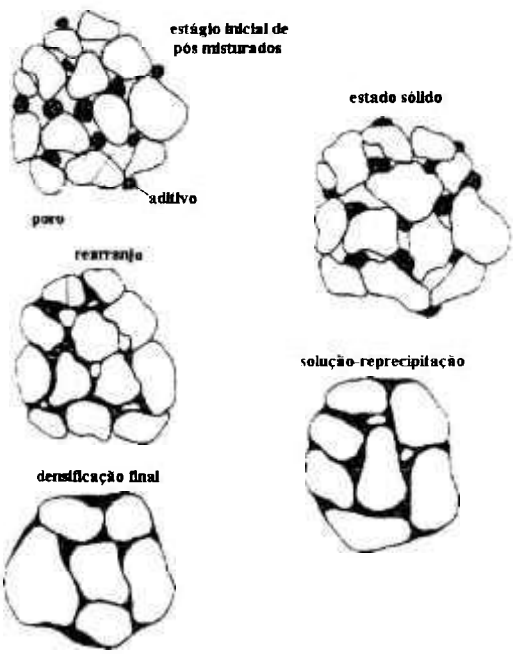


FIGURA 2.10 – Esquematização dos estágios de sinterização com fase líquida envolvendo misturas de pós[90].

A sinterização com fase líquida é um processo de densificação usado na produção de materiais, cujas características representam dificuldade para sua sinterização em fase sólida. Nesse tipo de sinterização, o sistema consiste de pelo menos dois componentes. Um deles é uma fase líquida que surge a dada temperatura, sendo conseqüência da fusão de um dos componentes ou resultado de uma reação entre eles. Essa fase líquida é a responsável pela densificação da estrutura.

A densificação via sinterização com fase líquida geralmente requer transporte de quantidade substancial de sólido dissolvido através do líquido e a quantidade de fase líquida deve ser pequena o suficiente para que o compacto mantenha sua forma durante a sinterização[93]. Durante a sinterização, quando do surgimento da fase líquida, a tendência do líquido é cobrir as partículas sólidas, eliminando a interface sólido-vapor. Tal eliminação é dependente da molhabilidade entre os componentes da mistura[44,45].

A sinterização com fase líquida depende significantemente 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 90° a estrutura não sinteriza. Ao invés disso, o líquido tende a sair da estrutura e o corpo, muitas vezes, se desfaz. Se o ângulo é inferior a 90°, ocorre sinterização. A rapidez com que ela ocorre e o nível de sinterização final também são dito por esse ângulo. Quanto menor ele for, mais rápida será a densificação da estrutura e mais densa ela será[44.45.91.94.95].

Na sinterização com fase líquida, a temperatura de sinterização deve ser alta o bastante para que uma apreciável quantidade de fase líquida esteja presente. Normalmente esse percentual está entre 5 – 15 % em volume de líquido, o que é suficiente para revestir uniformemente toda fase sólida. Sob essa temperatura, uma rápida densificação acontece[45.90.93].

O tamanho de partícula do pó que forma a fase sólida é muito importante, pois quanto mais fino o pó, mais rápida e completa é a densificação. Outras importantes variáveis são o grau de mistura, viscosidade do líquido formado e solubilidade do sólido no líquido. A densidade final é independente da pressão de compactação. Todavia, corpos compactados a baixas pressões sofrerão contrações correspondentemente maiores que aqueles compactados a altas pressões para se alcançar a densidade teórica[30].

Nesse tipo de sinterização, podemos obter estruturas próximas ou iguais à densidade teórica em curtos intervalos de tempos, a partir do momento que surge o líquido, em comparação com o tempo requerido para densificação por sinterização em estado

sólido[95]. Junto com a rápida densificação, esse processo promove, também, uma homogeneização mais rápida das fases e mudanças estruturais com respeito ao crescimento de grão, distribuição de tamanho de grão e forma de partícula. As propriedades mecânicas também correspondem a essas rápidas transformações estruturais[33,44,45].

2.3.6.2.1 Estágio de rearranjo ou de fluxo líquido

O estágio de rearranjo é marcado inicialmente pelo espalhamento do líquido recém formado ao redor das partículas sólidas que conduzem ao rearranjo dessas partículas e a densificação da estrutura. Quando as partículas são molhadas pelo líquido, há uma aceleração da densificação, devido à força de capilaridade exercida pelo líquido sobre partículas sólidas e essa força de capilaridade puxa as partículas para posições mais próximas umas das outras, fazendo com que a estrutura se contraia como um todo. Portanto, há um rápido empacotamento dos grãos sólidos para uma mais alta densidade, liberando o líquido para preencher os poros entre os grãos. A contração da estrutura nessa etapa é rápida e intensa. Em determinados casos, quando a molhabilidade é favorável e existe suficiente líquido, esse mecanismo já é suficiente para densificar totalmente à estrutura.

2.3.6.2.2 Estágio de solução-reprecipitação

O estágio de dissolução-reprecipitação só ocorrerá se houver solubilidade da fase sólida no líquido. Quando isso acontece, uma fração de partículas da fase sólida é dissolvida pelo líquido e difundirá neste, precipitando posteriormente sobre outras partículas sólidas em locais energeticamente mais favoráveis (de baixa energia superficial). Esse processo é acompanhado de densificação e crescimento de grão. O crescimento de grão das partículas da fase sólida ocorre por processo de solução das partículas menores e reprecipitação nas maiores, devido à diferença em solubilidade das partículas menores e maiores na fase líquida[30,91,93]. A densificação nesse estágio pode ser significativa, mas é bem mais lenta que no primeiro estágio.

2.3.6.2.3 Estágio de sinterização em estado sólido

O estágio de sinterização em estado sólido só ocorre se a estrutura ainda não estiver completamente densa e consiste no crescimento de pescoço entre as partes sólidas que estão em contato. Sua finalidade é o encerramento do processo de fechamento dos poros e de contração da estrutura. Como na sinterização em fase sólida convencional, as partículas

tendem a se aproximar e, a estrutura a contrair, promovendo o fechamento dos poros residuais e conduzindo a densificação total da estrutura. A taxa de densificação será muito menor que durante o segundo estágio, devido ao processo ser semelhante ao da sinterização em fase sólida, portanto, é o mais lento de todos os estágios. A FIG. 2.11 exprime a relação do tempo de sinterização com a densificação do compacto de acordo com as etapas de sinterização em fase líquida.

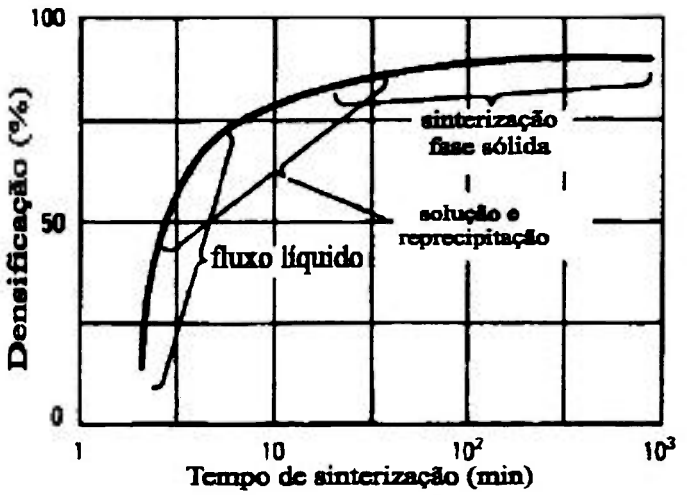


FIGURA 2.11 – Estágios correspondentes à sinterização com fase líquida [85].

2.3.6.3 Consolidação do compósito tungstênio/cobre

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, pela técnica de infiltração[6,96-101], por prensagem a quente (HIP)[56,102] e por sinterização com fase líquida. Todavia, o processo de densificação via sinterização com fase líquida, em sistemas imiscíveis, assim como, o W-Cu e Mo-Cu, nos quais a dissolução do sólido (W ou Mo) no cobre líquido é quase inexistente, é retardado pelo baixo transporte de massa total[11,19,30,35,57,91,103].

O comportamento de densificação durante a sinterização com fase líquida de sistemas tais como W-Cu e Mo-Cu tem como mecanismo dominante a sinterização em estado sólido do W na presença de Cu líquido, de acordo com modelos propostos [35,91,103]. 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.

Já as referências [11,30,103] concordam que, durante a sinterização com fase líquida do compósito W-Cu, o processo de densificação ocorre predominantemente por rearranjo dos grãos de W, quando do surgimento de uma fase líquida, e por sinterização do esqueleto de tungstênio no estado sólido na presença de Cu líquido. Isso se deve à mútua insolubilidade do tungstênio e cobre e a baixa molhabilidade das partículas de tungstênio pelo cobre líquido.

Apesar da baixa solubilidade do tungstênio no cobre líquido, W-Cu sinterizado com densidade próxima da densidade teórica pode ser produzido com uso de artifícios que melhoram a sinterização no estado sólido e aumentam a sinterização com fase líquida[6,104]. O aumento de densidade do sistema W-Cu é conseguido pelo uso de alta temperatura de sinterização, tamanho de partícula submicron, moagem de alta energia e adição de ativadores. O aumento de densificação produzido por ativadores de sinterização ocorre mais efetivamente quando da adição de 0,3 a 1 % em massa de cobalto e, também, de pequena adição de ferro, níquel e paládio[105-117]. Eles produzem um aumento de densificação pela elevação da solubilidade do tungstênio na fase líquida ou por sinterização ativada em estado sólido na presença da fase líquida.

A redução da fração de Cu por volatilização restringe a temperatura de sinterização a 1400 °C ou menos. Por outro lado, o uso de ativadores como auxiliadores de sinterização danificam as propriedades físicas de condutividade térmica e elétrica do compósito W-Cu. O uso de partículas de W submicron e, principalmente, de moagem de alta energia dos pós elementares ou dos pós de óxidos dos constituintes e posterior redução por H_2 aumentam a sinterabilidade das ligas de W-Cu[12,14,18,20-23,41,118,119].

Durante a sinterização com fase líquida, geralmente, as partículas de tungstênio estão totalmente cercadas pela fase líquida e esta se encontra uniformemente distribuída no esqueleto sólido de tungstênio. Dessa forma, quanto mais finas forem as partículas de tungstênio mais forte a atração capilar, causando aproximação das partículas de tungstênio, e mais forte a força motriz para densificação[30,62].

Na sinterização com 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[110,120]. Os pós de W-Cu não apresentam o mecanismo dissolução–reprecipitação devido à mútua insolubilidade dos seus constituintes. Dessa forma, microestruturas com densidade teórica ou próxima da teórica são difíceis de serem produzidas. Todavia, o comportamento de densificação dos pós compósitos W-Cu nanoestruturados produzidos por moagem de alta energia (W-

Cu/MAE) é diferente daquele do pó W-Cu produzido pelos métodos convencionais de mistura mecânica ou de moagem em moinho de bolas convencional[21,80,121].

Recentes trabalhos[20,122-124] com pós compósitos W-Cu nanoestruturados preparados por moagem de alta energia (*Mechanical Alloying*) propõem um novo modelo de densificação por sinterização com fase líquida para o sistema W-Cu. Conforme o modelo, o desenvolvimento microestrutural e a densificação por sinterização desses pós é atribuído ao crescimento dos nanograos de tungstênio e a saída do cobre das partículas compósitas durante a sinterização em estado sólido (nanosinterização) e ao duplo estágio do processo de rearranjo: 1) o primeiro rearranjo ocorre com as partículas compósitas nanocristalinas durante a sinterização em estado sólido, resultando em alta densificação; e 2) o segundo rearranjo acontece com os grãos de W durante a sinterização com fase líquida, conduzindo a uma alta homogeneidade da estrutura. Uma esquematização do comportamento microestrutural durante a sinterização dos pós de W-Cu nanocristalinos é mostrada na FIG. 2.12.

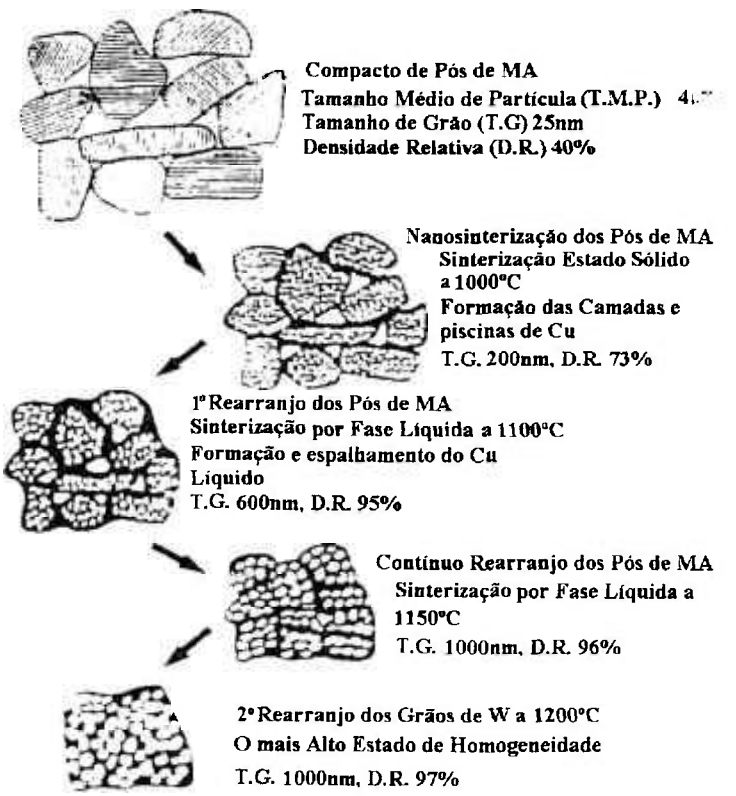


FIGURA 2.12 – Comportamento da microestrutura do compósito W-Cu nanoestruturado produzido por MAE durante a sinterização[123,124].

2.3.7 Densificação por infiltração

A infiltração é o processo no qual os poros de um sólido sinterizado são preenchidos com um metal ou liga líquida por ação de capilaridade. O sólido deve ter um ponto de fusão consideravelmente mais alto que o do metal ou liga infiltrante[30,44,88].

A infiltração inicia com um compacto rígido pré-sinterizado, obtido por sinterização em estado sólido. O compacto pré-sinterizado é o esqueleto sólido, no qual o líquido é introduzido em uma etapa posterior.

O líquido é adicionado ao compacto durante a fusão de um bloco do material infiltrante, o qual será colocada acima do esqueleto sólido a ser infiltrado, tal como ilustrado na FIG 2.13, usando um ciclo térmico após a sinterização ou uma alta temperatura passageira ao término do ciclo de sinterização[88]. Quando o bloco do material infiltrante funde, o líquido desce infiltrando a porosidade do corpo.

O preenchimento dos poros depende da molhabilidade do líquido. Um líquido com baixo ângulo de contato é espontaneamente arrastado para estrutura de poro aberta. Para sistemas sem molhabilidade, uma pressão externa é exigida para forçar o líquido a penetrar nos poros. Esse processo é denominado de arremesso de pressão[44,88]. Progressivamente pequenos poros são fechados com o aumento da pressão.

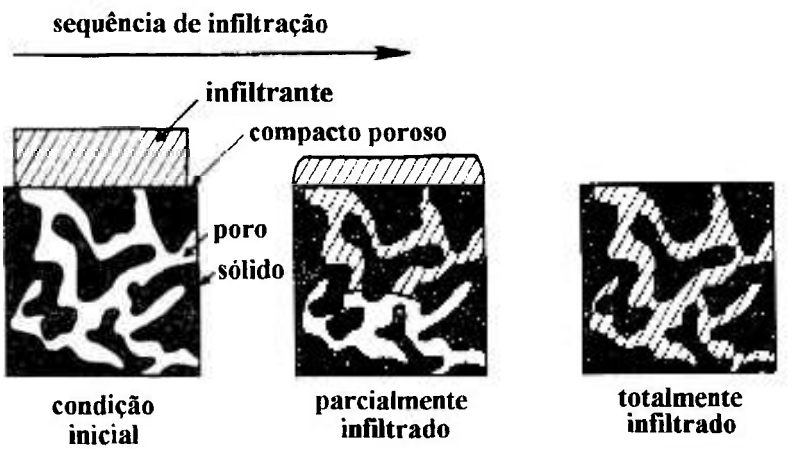


FIGURA 2.13 – Esquematização do processo de infiltração de um esqueleto poroso com um infiltrante metálico ou liga líquida[88].

A microestrutura resultante, geralmente, carece de grandes poros e parece semelhante a materiais sinterizados em fase líquida. Um problema é que só os poros maiores são preenchidos às mais baixas pressões. Dessa forma, são requeridos altos valores de pressão para se alcançar altas densidades do material[88].

O número de sistemas onde a infiltração é usada comercialmente é bastante limitado, em particular os de W e Mo infiltrado com Cu ou Ag e o de Fe infiltrado com Cu, mas a quantidade de partes infiltradas desses sistemas é grande e a infiltração é, portanto, um importante processo da metalurgia do pó.

Para infiltrar um esqueleto poroso com uma fase líquida é necessário que a energia livre da superfície total do sistema após a infiltração, ou seja, a energia livre da superfície sólida e da superfície líquida e a energia livre da interface sólido-líquido, sejam menores que a energia livre da superfície total antes da infiltração. A relação entre as energias livres das superfícies sólida e líquida e a energia livre da interface sólido-líquido é dada pela relação[30]:

$$\gamma_{s,l} = \gamma_s - \gamma_l \cos\theta \qquad (2.1)$$

onde $\gamma_{s,l}$ é a energia livre da interface sólido-líquido, γ_s e γ_l a energia livres das superfícies sólida e líquida e θ o ângulo de contato ou molhabilidade do líquido-sólido. Um baixo ângulo de contato, ou seja, uma grande molhabilidade do sólido pelo líquido promove infiltração[30,88].

Sistemas em que a infiltração é aplicada são: Fe-Cu, Fe-C, Fe-B, Cr-Cu, TiC-Ni, Co-Cu, W-Ag, W-Cu, CdO-Ag, WC-Cu, WC-Ag e Mo-Ag[44,88]. Em cada caso, a estrutura de alto ponto de fusão é sinterizada e a infiltração acontece a uma temperatura entre o ponto de fusão das duas fases.

A infiltração requer que a estrutura de poro seja aberta e interconectada já que o infiltrante não pode penetrar em poros fechados do esqueleto; dessa forma, o esqueleto sólido deve ter pelo menos 10% de porosidade. Em um diagrama de fase idealizado para infiltração, não há formação de compósitos intermediários entre o sólido e o líquido, visto que eles bloqueariam o caminho de infiltração antes que esta fosse completada. Como indicado na FIG 2.14, para temperatura de infiltração (campo L + β), deveria haver pequena intersolubilidade entre o sólido e o líquido, mas isto revela dificuldade visto que a solubilidade melhora a molhabilidade[88]. Se o líquido é solúvel no sólido, este será passageiro e pode inibir a infiltração por causa da solubilidade superficial. Por outro lado, se o sólido tem uma alta solubilidade no líquido, o compacto sofrerá erosão e afundamento. Além disso, para preservar a rigidez durante a infiltração, o ângulo diedral deverá ser maior que zero.

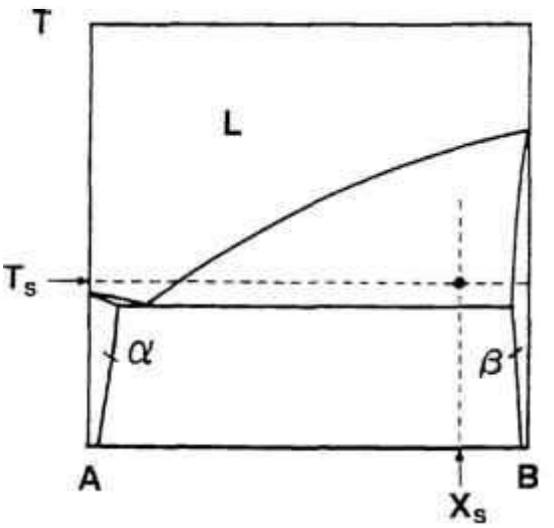


FIGURA 2.14 – Esquema do diagrama de fase binária das condições ideais para infiltração[88].

Para prevenir o inchamento e a erosão superficial pela dissolução do sólido no líquido, quando este entra no compacto, é comum a saturação do líquido com o componente sólido[30,44,88].

Após a formação do fundente, conforme a referência[88], a profundidade de infiltração h varia com a relação:

$$\mathbf{h = [(dp.t.\gamma_{lv}.\cos\theta)/4\eta]^{1/2}} \qquad \mathbf{(2.2)}$$

onde **dp** é o tamanho de poros, γ_{lv} é a energia superficial líquido-vapor, θ é o ângulo de contato entre o sólido e o líquido e η é a viscosidade do líquido. O processo de infiltração ocorre rapidamente com o fechamento dos poros, dissolução dos grãos e fragmentação. Em aplicações típicas, a infiltração é completada em alguns minutos e ocorre mais rapidamente a temperaturas mais altas. Crescimento de grão ocorre com exposição prolongada do sólido ao líquido e sua taxa de crescimento é a mesma daquela notada durante o estágio final de sinterização por fase líquida[44,88]. Como uma conseqüência, tempos pequenos em alta temperatura são desejáveis. Adicionalmente, em altas temperaturas, o esqueleto sólido continuará a densificar através da sinterização em estado sólido.

A infiltração de reação é um processo relacionado e modelado para formar um produto não homogêneo, tal como um compósito. Em vez de misturar pós, a variante é formar uma preforma porosa por sinterização do material de mais alta temperatura de fusão. Subseqüentemente, o líquido de mais baixa temperatura de fusão é infiltrado nos poros do esqueleto poroso, reagindo com o material do esqueleto poroso e formando uma

nova fase, ou seja, um compósito. Um exemplo muito recente usa um compacto de pó de diamante que reage com silício fundido a 1500°C. O silício forma um carbeto de silício, produto da interface com o diamante, dando uma mistura de diamante embebido em carbeto de silício[88]. Este material exibe excelentes propriedades de corte.

2.3.7.1 Vantagens do processo de infiltração

A eliminação da porosidade com mínima mudança dimensional é a principal atração da infiltração e, dependendo da aplicação, o processo de infiltração se torna o mais vantajoso ou o único meio de se obter um material com as propriedades mecânicas desejáveis.

2.3.7.2 Desvantagens do processo de infiltração

Há problemas inerentes à própria infiltração. O processo é muito sensível à contaminação superficial, conduzindo ao uso de vários tratamentos de limpeza superficial para ajudar a molhabilidade. Crateras são vistas freqüentemente em superfícies expostas ao líquido infiltrante devido à erosão; há dissolução seletiva de sólido para atingir o equilíbrio de solubilidade no líquido durante a sua penetração.

O crescimento dimensional é comum durante a infiltração. No resfriamento, o líquido pode alterar a microestrutura do sinterizado, de modo que, a taxa de resfriamento é sensível. A sua magnitude depende da porosidade do esqueleto sólido, do tamanho de grão e do ângulo de contato.

Baixa porosidade inicial favorece o inchamento, assim, os grãos se separam conforme o líquido penetra a estrutura sinterizada. Tipicamente, as melhores propriedades mecânicas são observadas quando o volume de infiltrante é ligeiramente menor que o volume de poro. Quantidades excessivas de líquidos causarão afundamento e separação do esqueleto sólido. Por outro lado, líquido insuficiente resulta em poros residuais[44,88].

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos Gerais

Os objetivos gerais a serem alcançados neste trabalho dizem respeito a:

a) Viabilização de uma nova rota mais simples e eficiente na dispersão e refino das partículas de tungstênio e de menor custo de obtenção do compósito W-Cu. Isto será efetuado através da moagem de alta energia dos pós de paratungstato de amônia e cobre ou óxido de cobre e de sua sinterização com simultânea decomposição e redução por hidrogênio;

b) Averiguar qual o efeito das técnicas de mistura mecânica e de moagem de baixa e de alta energia na dispersão das fases APT e Cu ou APT e CuO para se estudar o comportamento de sinterização dos compactos de pós W-Cu obtidos a partir da decomposição e redução por hidrogênio desses pós;

3.2 Objetivos Específicos

Neste trabalho, as alternativas a serem exploradas, mais especificamente, são:

a) Obter o pó compósito W-Cu pela decomposição e redução por hidrogênio dos pós de paratugstato de amônia e cobre ou óxido de cobre, preparados pelas técnicas de mistura mecânica e de moagem de baixa e de alta energia;

b) Estudar a evolução do processo de moagem dos pós de paratugstato de amônia e cobre ou óxido de cobre para verificar a sua influência na morfologia, no tamanho e na distribuição de tamanho de partícula, na estrutura cristalina e na dispersão da fase frágil na matriz dúctil desses pós;

c) Analisar o comportamento de decomposição e redução por H_2 dos pós compósitos de paratugstato de amônia e cobre ou óxido de cobre antes e durante a sinterização;

d) Estudar o comportamento de densificação desse material durante a sinterização, assim como, dos pós compósitos de W e Cu comerciais;

e) Comparar a microestrutura das amostras sinterizadas obtidas por cada tipo de pó e verificar a sua influência nas propriedades de condutividade elétrica;

4 MATÉRIAS-PRIMAS

Neste capítulo, 4 pós foram usados para preparar os pós compósitos APT-Cu, APT-CuO e W-Cu. As principais características desses pós são apresentadas a seguir.

4.1 Pó de patungstato de amônia – APT

Um pó de paratungstato de amônia (APT) com tamanho médio de partícula de 38,42 μm foi usado para se produzir o compósito W-Cu a partir do processamento dos pós compósitos APT-30%pCu ou APT-30%pCuO. A TAB. 4.1 mostra as principais características desse material conforme fornecido pelo fabricante. A FIG. 4.1 mostra a micrografia desse pó, obtida por microscopia eletrônica de varredura, exibindo a forma típica, a distribuição de tamanho de partícula e o estado de aglomeração do material. As partículas possuem a forma de poliedro com superfície sem poros. A FIG. 4.2 mostra sua distribuição granulométrica.

TABELA 4.1 – Principais características físico-químicas do pó de APT.

Fornecedor		**Análise Química (WDXRF)**	
Designação	318/00	Elemento químico	Quantidade (% peso)
Distribuição do tamanho de partícula por difração laser em CILAS			
D_{10} (μm)	7,47	W	99,9
D_{50} (μm)	37,51	Mo	0,06
D_{90} (μm)	67,95	Fe	0,03
$D_{\phi m}$ (μm)	38,42	Cu	0,009

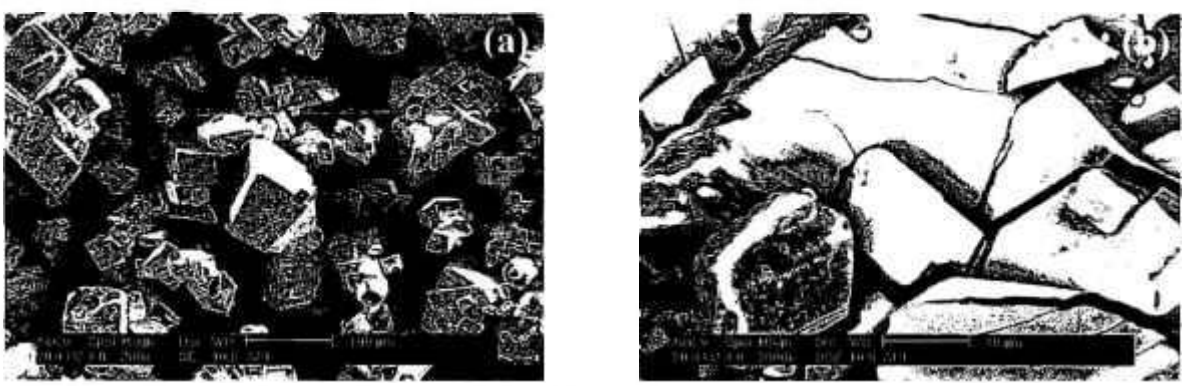


FIGURA 4.1 – Micrografias do pó de APT mostrando: (a) sua forma e distribuição de tamanho de partícula; e (b) a superfície das partículas.

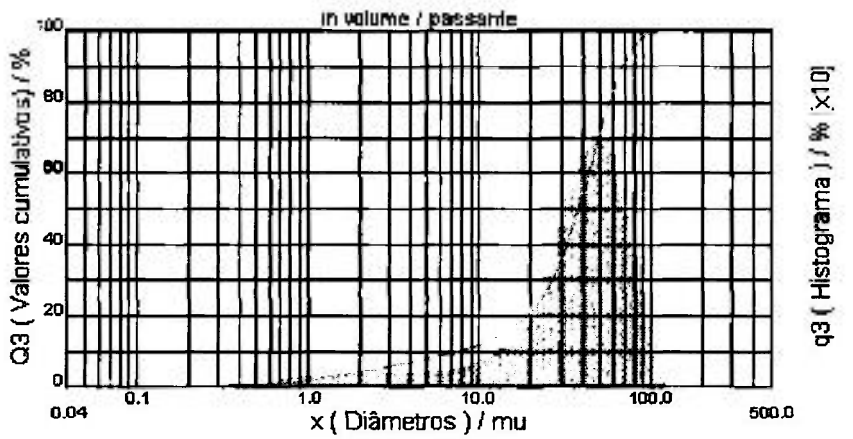


FIGURA 4.2 – Distribuição granulométrica do pó de APT determinada por uma técnica de difração laser.

4.2 Pó de tungstênio – W

Um pó de tungstênio comercial com tamanho médio de partícula de 0,71 μm, fornecidos pela Wolfram GmbH (Áustria) foi usado para preparar o compósito W-Cu a partir do processamento do pó compósito W-30%pCu. A TAB. 4.2 faz um resumo das principais características físico-químicas desse pó, conforme fornecidos pelo fabricante. Uma micrografia do pó de tungstênio comercial obtida por microscopia eletrônica de varredura, exibindo a forma típica, a distribuição de tamanho de partícula e o estado de aglomeração do material, é mostrada na FIG. 4.3.

TABELA 4.2 – Principais características físico-químicas do pó de tungstênio.

Fornecedor	**W. B. H.**	**Análise Química**	
Designação	2981/99	Elemento químico	Quantidade (ppm)
Distribuição do tamanho de partícula por difração laser em CILAS		Co	< 5
D_{30} (μm)	0,55	Fe	< 5
$D_{\phi m}$ (μm)	0,71		
D_{90} (μm)	1,35	Ni	< 5
Tamanho de partícula Fischer	0,78	O_2	2510
Área superfície específica (cm^2/g)	5155	Mo	20
Densidade (g/cm^3)	19,30	Si	< 10

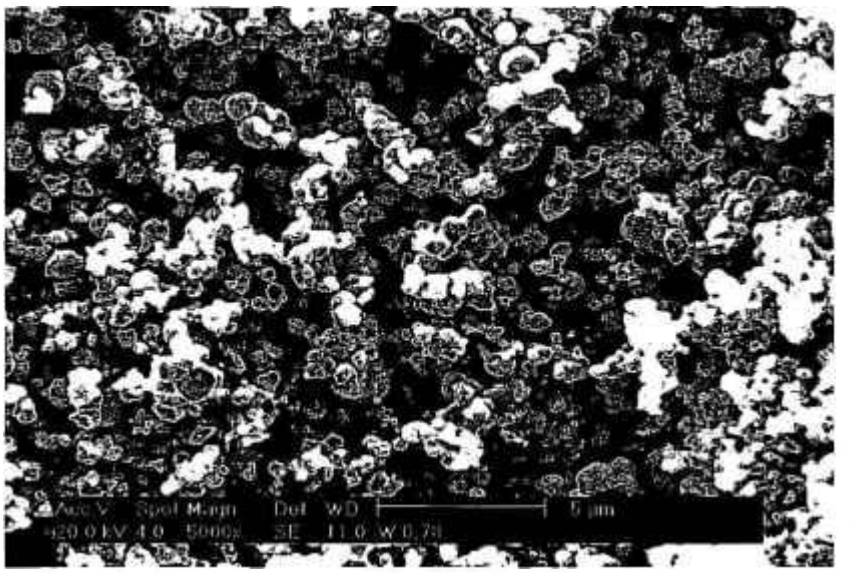


FIGURA 4.3 – Micrografia do pó de tungstênio fino.

4.3 Pó de cobre atomizado – Cu

Um pó de cobre com pureza de 99,64 % e tamanho médio de partícula de 27,43 μm produzido por atomização foi empregado na preparação de todas as composições utilizadas neste trabalho para se obter o compósito W-Cu. O pó foi fornecido pela Metalpó Indústria e Comércio Ltda (Brasil). A TAB. 4.3 faz um resumo das principais características físico-químicas desse pó, conforme fornecido pelo fabricante. A FIG. 4.4 mostra a sua micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura, exibindo a forma típica, a distribuição de tamanho de partícula e o estado de aglomeração do pó como fornecido. A distribuição granulométrica desse pó é mostrada na FIG. 4.5.

TABELA 4.3 – Principais características físico-químicas do pó de cobre.

Fornecedor	**Metalpó**	**Análise Química**	
Designação		Elemento químico	Quantidade (% peso)
Distribuição do tamanho de partícula por difração laser em CILAS		Cu	99,6394
		P	0,1193
D_{10} (μm)	10,92	Sn	0,0804
D_{50} (μm)	27,43	Fe	0,0431
D_{90} (μm)	44,16	Si	0,0407
$D_{\phi m}$ (μm)	27,43	Al	0,0246
Tamanho de partícula Fischer	-	Ca	0,0195
Área superficial específica (cm^2/g)	-	Ni	0,0174
Densidade (g/cm^3)	8,96	S	0,0156



FIGURA 4.4 – Micrografia do pó de cobre atomizado como recebido da Metalpó.

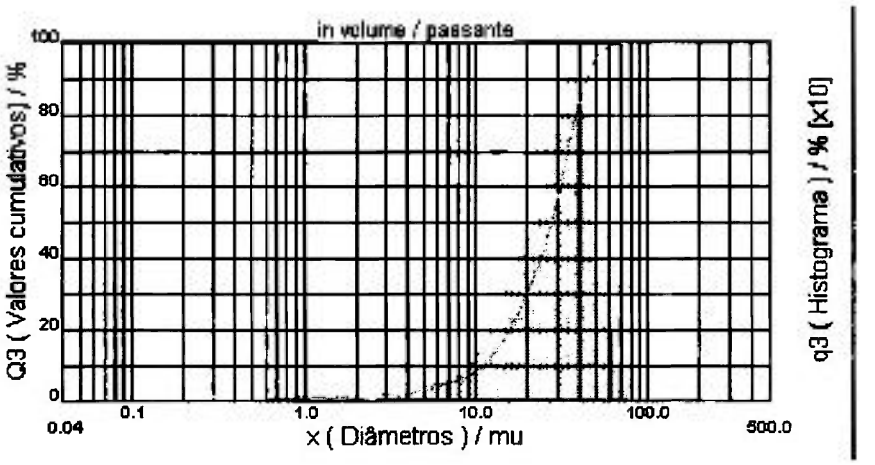


FIGURA 4.5 – Distribuição granulométrica do pó de cobre determinada por uma técnica de difração laser.

4.4 Pó do óxido de cobre – CuO

Um pó de óxido de cobre (CuO) com pureza de 99,64 % e tamanho médio de partícula de 3,46 µm foi usado para se produzir o compósito W-Cu a partir do processamento do pó compósito APT-30%pCuO. O pó foi fornecido pela VETEC QUÍMICA FINA LTDA (Brasil) e o resumo das suas principais características físico-químicas é apresentado na TAB. 4.4. A FIG. 4.6 mostra a sua micrografia, obtida por microscopia eletrônica de varredura, exibindo a forma típica, a distribuição de tamanho de partícula e o estado de aglomeração do pó como fornecido. A distribuição granulométrica desse pó é mostrada na FIG. 4.7.

TABELA 4.4 – Principais características físico-químicas do pó de óxido de cobre.

Fornecedor	**VETEC**	**Análise Química**	
Designação		Elemento químico	Quantidade (% peso)
Distribuição do tamanho de partícula por difração laser em CILAS		CuO	99,6
		NiO	0,07
D_{10} (μm)	0,91	Al_2O_3	0,05
D_{50} (μm)	3,18	SiO_2	0,05
D_{90} (μm)	6,20	Fe_2O_3	0,05
$D_{\phi m}$ (μm)	3,46	SnO_2	0,04
Densidade (g/cm^3)	6,30	ZnO	0,03
		PbO	0,03

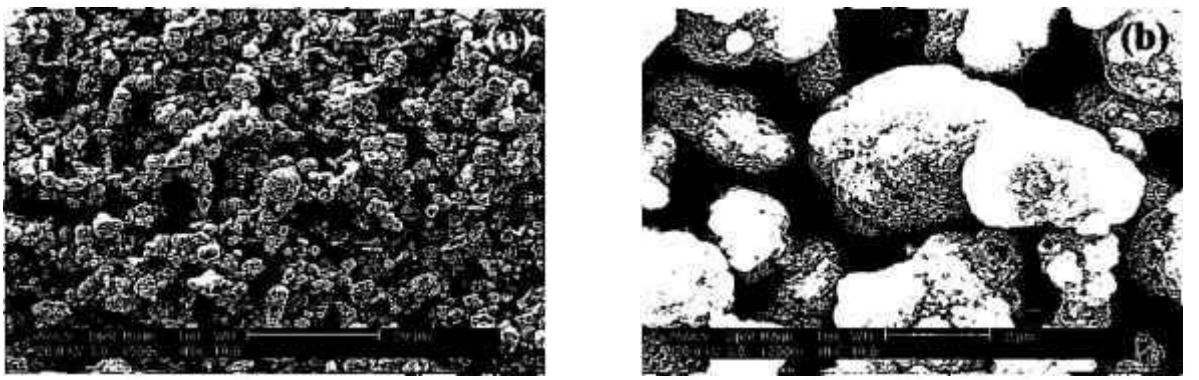


FIGURA 4.6 – Micrografias do pó de CuO mostrando: a) sua distribuição e estado de aglomeração; e b) detalhe da superfície das partículas.

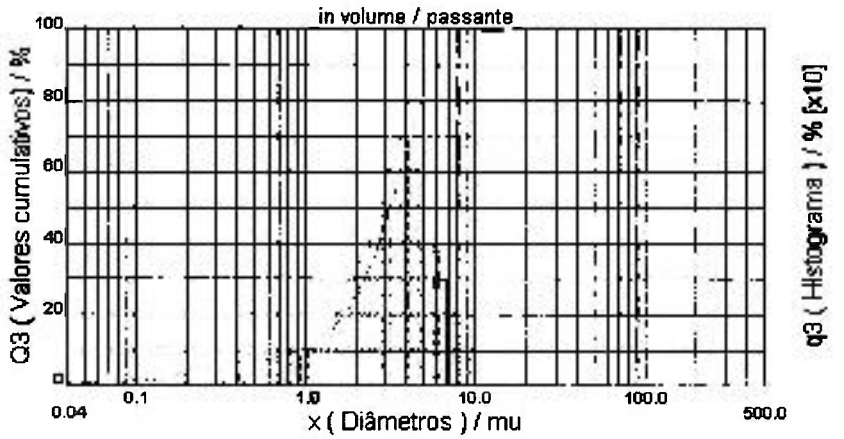


FIGURA 4.7 – Distribuição granulométrica do pó de CuO como recebido.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento usado neste trabalho é o tipicamente empregado na metalurgia do pó, consistindo de preparação dos pós e sua caracterização, compactação, sinterização e a caracterização das estruturas sinterizadas. A FIG. 5.1 ilustra, em linhas gerais, o procedimento usado. Neste capítulo, todos os procedimentos e condições de processamento usados são descritos detalhadamente e mostrados.

5.1 Preparação dos pós

Três técnicas, a mistura mecânica, a moagem em moinho de bolas convencional e a moagem de alta energia em moinho planetário, foram usadas para preparar os pós estudados neste trabalho.

5.1.1 Mistura mecânica

Pós de APT-Cu e W-Cu com 30 % em massa de cobre foram preparados através da agitação manual destes em um recipiente de vidro durante alguns minutos. A massa total usada na preparação dos dois pós foi de 100 g. Esses pós serão identificados pelos códigos **M** e **S**, respectivamente, conforme mostrado na TAB. 5.1.

5.1.2 Moagem em moinho de bolas convencional

Um pó compósito APT-30%pCu com 30 % em massa de cobre foi moído em moinho de bolas convencional por até 122 h. A carga de bolas usada foi de 78 g e a massa de pó foi de 100 g. Um recipiente de moagem de aço inoxidável e corpos de moagem (bolas) de WC-Co com 15 mm de diâmetro foram usados.

Durante a moagem, amostras de pó foram coletadas após 2, 10, 20, 30, 40, 49, 60, 72, 80, 91, 99, 110 e 122 h para se obter informações a respeito da evolução da forma, do tamanho de partícula e da cristalinidade do pó através das seguintes técnicas: DRX, MEV e distribuição granulométrica. As condições de processamento desse pó são mostradas na TAB. 5.1. Esses pós são identificados pelo código **B**. A FIG. 5.2 mostra o moinho de bolas convencional usado para processar o pó compósito APT-30%pCu.

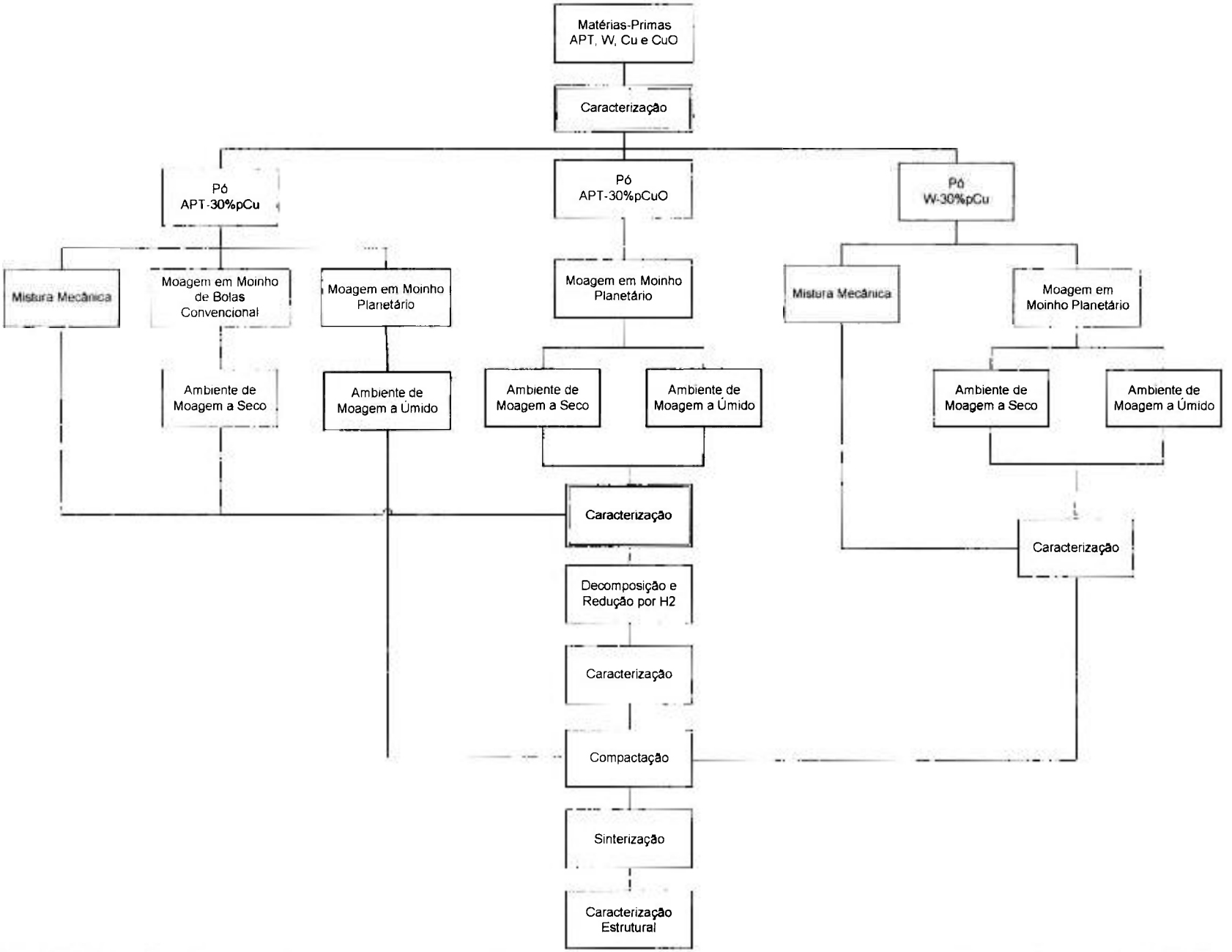


FIGURA 5.1 – Seqüência do desenvolvimento experimental empregado na preparação dos pós e na obtenção do compósito W-Cu.





FIGURA 5.2 – Moinho de bolas convencional, o recipiente de aço inox e as bolas de WC-Co usadas no processamento desses pós.

5.1.3 Moagem em moinho de alta energia

O moinho planetário é um moinho de alta energia e foi utilizado para preparar os pós APT-Cu, APT-CuO e W-Cu usando os pós de APT com Cu ou com CuO, assim como os pós comerciais de tungstênio e cobre.

5.1.3.1 Moinho planetário – *Fritsch Pulverisette* 7

O processamento dos pós em moinho planetário foi realizado a seco, tendo o ar como atmosfera, ou com líquido usando o álcool ciclohexano. O recipiente de moagem utilizado bem como os corpos de moagem (bolas com 14,8 mm de diâmetro) são de metal duro. Após a colocação dos pós e dos corpos de moagem, o recipiente era completado com ciclohexano, procurando-se eliminar as bolhas de ar restantes. Esse procedimento foi executado para todos os pós moídos em meio úmido com ciclohexano.

Amostras de pó foram coletadas durante a moagem dos pós de APT-30%pCu e APT-30%pCuO. A coleta foi efetuada após 2, 10, 20, 31, 40, 52, 71, 80, 90, 100, 110 e

122 h e após 2, 10, 20, 31, 40, 50, 62, 70, 81, 89, 100, 110 e 122 h de moagem, para os respectivos pós. Os pós APT-30%pCu moídos a úmido são identificados pelo código **Pl**. Os pós APT-30%pCuO moídos a seco e a úmidos são identificados pelos códigos **O** e **Ol**, respectivamente. As amostras de pó coletadas foram caracterizadas por DRX, MEV, distribuição granulométrica e análise química por fluorescência de raios X.

Pós de W-Cu com 30 % em massa de cobre e usando pós comerciais de tungstênio e cobre também foram preparados por moagem a seco e a úmido. Os respectivos pós são identificados pelos códigos **W** e **Wl**. Um pó de W-30%pCu também foi preparado a seco usando um pó de cobre com tamanho – 400 mesh. Esse pó é identificado pelo código **Wf**. Amostras desses pós foram coletadas após 2, 25 e 51 h para se estudar a evolução da moagem. O resumo sobre as composições preparadas, o tamanho de partículas dos pós iniciais usados e as condições de moagem desses pós são mostradas na TAB. 5.1. A FIG. 5.3 mostra o moinho planetário empregado para processar os referidos pós. O moinho planetário usado possui dois estágios, sendo possível preparar dois pois durante a moagem.



FIGURA 5.3 – Moinho planetário, o recipiente e as 4 bolas de WC-Co usadas no processamento dos pós compósitos.

TABELA 5.1. Condições de preparação dos pós compósitos por mistura mecânica, em moinho de bolas convencional e em moinho planetário.

Código dos pós	Tamanho médio de partícula (μm)				Composição %peso de Cu ou CuO	Tipo de moinho	Condições de moagem					
							Ambiente de moagem		Razão pó/bolas em peso	Parafina	Velocidade de moagem (rpm)	Tempo de moagem (h)
	APT	W	Cu	CuO			a seco	A úmido				
O	38,42			3,46	30	Planetário	Ar atmosférico		4:10	Sim	*	até 122
Ol	"			"	"	"		Ciclohexano	"	Sim	*	"
M	"		27,43		"	Mistura	Ar atmosférico		-	Não	-	-
B	"		"		"	Bolas	"		10:8	Não	210	até 122
Pl	"		"		"	Planetário		Ciclohexano	4:10	Sim	*	"
S		0,71	"		"	Mistura	Ar atmosférico		-	Não	-	-
W		"	"		"	Planetário	"		4:10	Não	*	51
Wf		"	-400 mesh		"	"	"		4:10	Não	*	"
Wl		"	27,43		"	"		Ciclohexano	4:10	Não	*	"

- A velocidade de moagem usada na preparação dos pós em moinho planetário foi de 5 unidades na escala de 1 a 10 empregada no equipamento

5.2 Redução dos pós de APT-30%pCu e APT-30%pCuO

O pó compósito APT-30%pCu processado em moinho de bolas convencional foi selecionado para se estudar o comportamento de redução dos pós de APT-Cu por hidrogênio. A partir desse estudo, encontrou-se a condição ideal para redução dos pós processados por moagem de alta energia. A TAB. 5.2 mostra as condições dos experimentos de redução dos pós APT-30%pCu processado em moinho de bolas convencional.

Os pós compósitos APT-30%pCu foram reduzidos em forno com resistência de carbeto de silício e tubo de alumina de alta densidade. Utilizou-se o gás H_2 (ponto de orvalho de –70°C) com pureza comercial fornecido pela White Martins. No processo de redução desses pós, o gás H_2 foi substituído pelo gás N_2 durante o resfriamento do pó quando a temperatura do forno atingia valor inferior a 100 °C. O fluxo de N_2 foi mantido até o pó atingir a temperatura ambiente.

O forno era aberto após atingir a temperatura ambiente e os pós retirados depois de 10 ou 20 minutos. Esse procedimento foi realizado em todos os pós reduzidos com a finalidade de se produzir uma fina camada de óxido apassivadora sobre a superfície das partículas do pó. Isso evita a ignição espontânea do pó causada pela rápida reação de oxidação. As medidas de temperatura foram efetuadas através de termopar fixado sobre o cadinho com pó dentro do forno.

TABELA 5.2 – Condições dos experimentos de redução por hidrogênio do pó compósito APT-30%pCu (**B**) processado em moinho de bolas convencional.

Códigos dos Pós	Massa inicial (g)	Temperatura (°C)	Tempo sob isoterma (min.)	Taxa de aqto. (°C/min.)
1	1,255	213	5	10
2	1,25	337	"	"
3	1,247	550	"	"
4	1,251	570	0	"
5	1,251	700	5	"
6	7,21	785	10	"
7	5,722	800	30	"

Os pós compósitos APT-30%pCu e APT-30%pCuO processados por mistura mecânica e em moinho de alta energia (moinho planetário) foram reduzidos, conforme as condições mostradas na (TAB. 5.3). A decomposição d'água e da amônia e a redução por

hidrogênio dos óxidos de tungstênio e do cobre conduz a obtenção dos pós de W-Cu com composição de 37,68 % e 32,57 % em massa de cobre dos respectivos pós, conforme análise teórica da perda de massa.

TABELA 5.3 – Condições dos experimentos de redução por hidrogênio dos pós compósitos APT-30%pCu e APT-30%pCuO.

Código dos Pós	Temperatura (°C)	Tempo Isot. (min.)	Taxa de aqto. (°C/min.)	Atmosfera
MR1	800	30	10	H_2
PIR1	785	10	"	"
PIR2	800	30	"	"
OR1	785	10	"	"
OR2	800	30	"	"
OIR1	800	30	"	"

5.3 Caracterização dos pós

Os pós foram caracterizados com relação à distribuição de tamanho de partícula, à composição química para avaliar a contaminação, à morfologia, à dispersão das fases, à estrutura cristalina e à decomposição térmica. Para realização das referidas caracterizações, foram utilizadas as seguintes técnicas:

5.3.1 Medidas de distribuição granulométrica

As medidas da distribuição granulométrica foram efetuadas em um equipamento de difração laser CILAS.

Os pós foram dispersos em etileno glicol por ultra-som dentro de um béquer durante 3 minutos. Em seguida, essa solução foi adicionada ao líquido (etileno glicol) da cuba do equipamento de difração laser, onde foi disperso através de ultra-som por mais 1 minuto. As medidas de todos os pós foram realizadas com concentração entre 120 e 220.

As medidas de distribuição granulométrica foram usadas para se determinar o tamanho médio de partícula dos pós iniciais e dos pós processados em moinho de bolas convencional e em moinho de alta energia, bem como dos pós reduzidos.

No primeiro caso, o objetivo é determinar o tamanho médio dos pós antes do processamento por moagem. No segundo caso, o interesse é determinar o tamanho médio das partículas (APT-Cu, APT-CuO e W-Cu) dos pós moídos, visto que após determinado tempo de moagem, as partículas de tungstênio são refinadas a tamanho muito fino e dispersadas dentro da matriz de cobre. Isto torna impossível a medida do tamanho de

partícula do W pela técnica de difração laser. No terceiro caso, a finalidade é verificar se há diferença no tamanho médio de partícula dos pós reduzidos.

5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia, a dispersão e a distribuição de tamanho de partícula dos pós iniciais e dos pós processados em moinho de bolas convencional e em moinho de alta energia, assim como dos pós compósitos reduzidos foram observadas usando um microscopia eletrônica de varredura XL30 *PHILIPS*.

5.3.3 Análise química por energia dispersiva de raios X e por fluorescência de raios X

As análises por EDX e por fluorescência de raios X foram usadas para se detectar a presença de contaminantes introduzidos durante o processamento em moinho de bolas convencional e em moinho de alta energia. A análise de EDX, por ser uma técnica simples e de menor custo, foi usada para caracterizar todos os pós compósitos. A análise fluorescência de raios X foi empregada para determinar o percentual de impurezas existentes nos pós APT-30%pCu processados em moinho de bolas convencional, em moinho planetário.

5.3.4 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X foi utilizada para se obter informações sobre as fases e o tamanho de cristalitos de W e Cu. O tamanho médio de cristalito D do tungstênio e do cobre foi calculado usando a Eq. (5.1).

$$D = \frac{0{,}9\lambda}{B\cos\theta} \quad (nm) \tag{5.1}$$

Onde λ é o comprimento de onda, θ é o ângulo de difração e o parâmetro B é a largura à meia altura do pico de maior intensidade. Essas informações foram obtidas usando um difratômetro com tubo de cobre. A deconvolução, usada para subtrair o erro experimental, não foi aplicada durante a determinação do tamanho de cristalito.

5.3.5 Análises termogravimétricas (TG)

As análises termogravimétricas efetuadas nos pós foram executadas pelo LABMAT do Centro de Tecnologia da Marinha do Estado de São Paulo (CTMSP) de Sorocaba (SP).

Os pós compósito APT-30%pCuO processados por MAE e o pó compósito APT-30%pCu processado em moinho de bolas convencional foram caracterizados com essa técnica para se obter informações a respeito das temperaturas de decomposição da água e da amônia e da temperatura de redução dos óxidos de cobre e de tungstênio. A análise foi efetuada até a temperatura de 1000 °C sob uma atmosfera redutora composta por 50%H_2–50%Ar. A taxa de aquecimento usada em todos os ensaios foi de 10 °C/min.

5.4 Compactação dos pós

Amostras cilíndricas com diâmetro de 9,7 mm e altura variável entre 2 e 10 mm foram preparadas para os ensaios de sinterização. Essas amostras foram compactadas uniaxialmente, em matriz de simples ação, sob pressão de 210 MPa.

Outras amostras com diâmetro nominal de 14 mm e altura de aproximadamente 2,5 mm foram preparadas para ensaios de sinterização em forno resistivo. Essas amostras também foram compactadas uniaxialmente, em matriz de simples ação, sobre pressão de 205 MPa e foram usadas para medidas de condutividade elétrica. O pó de estearato de zinco foi usado para lubrificar as paredes da matriz durante a compactação de todas as amostras.

As dimensões das amostras compactadas foram medidas usando um micrômetro digital com ± 0,01 mm de precisão para todas as amostras. A massa das amostras compactadas foi medida antes e depois da sinterização em uma balança analítica padrão com uma precisão de ± 0,001 g. A densidade verde d_i e a densidade dos sinterizados d_f foram medidas pelo método geométrico (massa/volume). A densificação d foi calculada usando a Eq. (5.2), onde d_t é a densidade teórica de cada composição.

$$d = \left| \frac{d_f - d_i}{d_t - d_i} \right| \times 100 \quad (\%) \tag{5.2}$$

5.5 Sinterização

Amostras dos pós W-Cu preparados a partir dos pós comerciais de W e Cu foram compactadas e sinterizadas, tanto em forno resistivo como em forno com registro dilatométrico. Amostras dos pós W-Cu obtido a partir da decomposição e redução por H_2 dos pós de APT-30%pCu e APT-30%pCuO também foram sinterizadas em ambos os fornos. Por fim, amostras dos pós APT-30%pCu e APT-30%pCuO preparados por mistura

mecânica e em moinho planetário foram sinterizadas com simultânea decomposição e reduzido por H_2 em forno resistivo e com registro dilatométrico.

5.5.1 Sinterização em forno resistivo

As sinterizações foram executadas em um forno tubular com resistência de SiC e o controle de temperatura foi efetuado por um controlador de temperatura FORNAX 2000 da ANALOGICA INSTRUMENTAÇÃO E CONTROLE.

Uma atmosfera redutora com fluxo de hidrogênio foi utilizada durante as sinterizações das amostras compactadas. As amostras foram resfriadas no forno até sua temperatura atingir a temperatura ambiente. Durante esse ciclo, o fluxo de H_2 foi substituído pelo fluxo de N_2 quando a temperatura atingia valores inferiores a 600 °C. O H_2, de pureza comercial e ponto de orvalho de – 70 °C, foi fornecido pela White Martins. As medidas de temperatura foram efetuadas através de termopar fixado sobre a amostra dentro do forno.

Amostras compactadas do pó compósito APT-30%pCu (**PI**) processado em moinho planetário com ciclohexano durante 122 h, conforme mostrado na TAB. 5.1, foram usadas para se analisar a evolução da decomposição d'água e da amônia e a redução do óxido de tungstênio durante a sinterização. A TAB. 5.4 mostra as condições dos experimentos de sinterização dessas amostras.

TABELA 5.4 – Condições dos experimentos de sinterização das amostras compactadas do pó compósito APT-30%pCu (**PI**) processado em moinho planetário durante 122 h. A decomposição d'água e da amônia e a redução do óxido de tungstênio ocorrem durante a sinterização.

Amostras do pó PIC	Temperatura (°C)	Tempo sob isoterma (min.)	Taxa de aqto. (°C/min.)
1	**700**	**0**	**10**
2	**900**	"	"
3	**1050**	"	"
4	**1100**	"	"
5	**1150**	"	"
6	**1200**	**60**	"

Amostras dos pós compósitos W-Cu obtidos a partir da redução dos pós compósitos APT-30%pCu e APT-30%pCuO, conforme mostrados na TAB. 5.1, foram sinterizadas nas mesmas condições. A TAB. 5.6 mostra as condições dos experimentos de sinterização.

TABELA 5.6 – Condições dos experimentos de sinterização das amostras dos pós compósitos W-Cu. Os pós de W-Cu foram obtidos pela redução dos pós compósitos APT-30%pCu e APT-30%pCuO processados por mistura mecânica, em moinho de bolas convencional e em moinho planetário.

Código dos Pós	Temperatura (°C)	Tempo sob isoterma (min.)	Taxa de aqto. (°C/min.)
MR.1	**1200**	**60**	**10**
BR.1	"	"	"
PlR.1	"	"	"
OR.1	"	"	"

Amostras dos pós compósitos W-30%pCu preparados com pós comerciais de W e Cu, conforme mostrados na TAB. 5.1, foram sinterizadas nas mesmas condições. A TAB. 5.7 mostra as condições dos experimentos de sinterização.

TABELA 5.7 – Condições dos experimentos de sinterização das amostras dos pós compósitos W-30%pCu. Pós comerciais de W e Cu foram usados para preparar esses pós compósitos.

Código dos Pós	Temperatura (°C)	Tempo sob isoterma (min.)	Taxa de aqto. (°C/min.)
S.1	**1200**	**60**	**10**
Wl.1	"	"	"

O comportamento da microestrutura das amostras do pó compósito W-30%pCu processado em moinho planetário a seco durante 51 h foi analisado em relação a variação da temperatura, do tempo sob isoterma e da taxa de aquecimento. A TAB. 5.8 mostra as condições dos experimentos de sinterização.

TABELA 5.8 – Condições dos experimentos de sinterização das amostras do pó compósito W30CuP51 processado a seco em moinho planetário. Pós comerciais de W e Cu foram usados para preparar esse pó.

Amostras do Pó W	Temperatura (°C)	Tempo sob isoterma (min.)	Taxa de aqto. (°C/min.)
1	**945**	**0**	**10**
2	**1045**	"	**7,6**
3	**1095**	"	"
4	**1145**	"	"
5	**1200**	**60**	**10**

5.5.2 Sinterização com registro dilatométrico

Os ensaios dilatométricos das amostras compactadas foram efetuados por um dilatômetro NETZSCH TASC 414/2 sobre fluxo de hidrogênio durante o processo de aquecimento e de resfriamento. O H_2 foi o mesmo usado para sinterizar às amostras em forno resistivo. A TAB. 5.9 e 5.10 mostram as condições dos experimentos de sinterizações dilatométricas das amostras dos pós compósitos W-Cu.

TABELA 5.9 – Condições dos experimentos de sinterização das amostras dos pós compósitos W-Cu. Os pós de W-Cu foram obtidos pela redução dos pós de APT-30%pCu processados por mistura mecânica e em moinho planetário.

Código dos Pós	Temperatura (°C)	Tempo sob isoterma (min.)	Taxa de aqto. (°C/min.)
MR.2	**1200**	**60**	**10**
***S.2**	"	"	"
PIR.2	"	"	"
***WI.2**	"	"	"

* Pós comerciais de W e Cu foram usados para preparar esses pós compósitos.

TABELA 5.10 – Condições dos experimentos de sinterização das amostras do pó compósito APT-30%pCu processado em moinho planetário. A decomposição d'água e da amônia e a redução do óxido de tungstênio ocorreu durante a sinterização.

Amostra do Pó PIC	Temperatura (°C)	Tempo sob isoterma (min.)	Taxa de aqto. (°C/min.)
7	**1200**	**0**	**10**

5.6 Caracterização da microestrutura

As amostras foram caracterizadas com relação ao comportamento de contração linear, à mudança microestrutural, à contaminação, à dispersão das fases, à decomposição térmica, à redução por H_2 e à propriedade de condutividade elétrica. Para realização das referidas caracterizações, foram utilizadas as seguintes técnicas:

5.6.1 Microscopia óptica (MO)

A microscopia óptica foi usada para observar a evolução das estruturas durante a sinterização e para caracterizar as estruturas completamente sinterizadas.

No primeiro caso, o objetivo foi visualizar a saída do cobre das partículas compósitas W-Cu e o seu espalhamento por entre essas partículas, preenchendo a

porosidade da estrutura. Além disso, tinha-se interesse em observar a desintegração dos aglomerados de partículas de W e sua distribuição por toda estrutura na matriz de cobre. Para esse método de observação estrutural, somente as amostras com suficiente rigidez para suportar o processo de preparação da superfície foram usadas. As microestruturas das amostras sinterizadas foram observadas em um microscópico óptico BX60M *OLYMPUS*.

No segundo caso, o objetivo foi determinar o grau de porosidade residual, a dispersão da fase frágil na matriz dúctil de cobre, a homogeneização da estrutura e a permanência dos aglomerados de partículas de W da microestrutura do compósito W-Cu. As amostras foram cortadas, embutidas e a seção de corte lixada (com lixa na faixa de: 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 e 1500 μm) e polida com alumina de granulometria na faixa de 1 μm ou com pasta de diamante na faixa de 1, 3 e 6 μm.

5.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi usada para caracterizar a mudança estrutural durante a sinterização. As superfícies das amostras de sinterização interrompidas foram diretamente investigadas. Os aspectos concernentes à saída do cobre das partículas compósitas W-Cu e o seu espalhamento, a recristalização do cobre e do tungstênio durante a decomposição e redução das amostras sinterizadas com pós compósitos APT-30%pCu e a distribuição das partículas de tungstênio, além do crescimento dos grãos de tungstênio são bem observados aqui. A preparação das amostras para observação por essa técnica foi a mesma usada na MO e descrita no item anterior.

5.6.3 Análise química usando energia dispersiva de raios X (EDX)

A análise por energia dispersiva de raios X (EDX) foi usada para obter informações sobre a presença de impurezas introduzidas durante o processamento em moinho de bolas convencional e em moinho de alta energia ou durante o processo de sinterização. Algumas amostras sinterizadas foram selecionadas para verificação da presença de contaminação por Co, Fe, Ni ou Cr.

5.6.4 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X foi utilizada para se obter informações sobre as fases durante a decomposição e redução por hidrogênio das amostras dos pós compósitos APT-30%pCu sinterizadas. Ela também foi usada para se calcular o tamanho de cristalitos das fases

constituintes do compósito W-Cu. A equação 5.1, mostrada anteriormente, foi usada para se calcular o tamanho médio de cristalito das fases tungstênio e cobre.

5.6.5 Dilatometria

O dilatômetro mede a variação da dimensão linear das amostras durante a sinterização em função da temperatura e do tempo. Os resultados são apresentados em termo do parâmetro de sinterização e da taxa de sinterização, que são definidos de acordo com a equação (5.3) e (5.4), respectivamente.

$$\Delta L = \frac{(L_s - L_0)}{(L_f - L_0)}.100 \tag{5.3}$$

$$\frac{\Delta L}{\Delta t} = \frac{d\Delta L}{dt} \tag{5.4}$$

onde L_0 e L_f é o comprimento inicial e final da amostra e L_s é o comprimento a um dado momento durante a sinterização. Os valores positivos para as equações (5.3) e (5.4) medem a dilatação térmica das amostras.

A dilatometria foi usada para se obter informações a respeito do comportamento de contração linear e da taxa de contração linear durante a sinterização das amostras com diferentes características. As medidas dão informações sobre os processos ocorridos durante a sinterização que contribui para variação dimensional e quando esses processos ocorrem durante a sinterização.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em busca de maior clareza, este capítulo é dividido em 9 (nove) partes. A primeira parte trata da influência de diversas formas de preparação de pós sobre as características do pó obtido tendo APT-Cu e APT-CuO como matérias primas. A segunda parte faz o mesmo tratamento tendo W e Cu como matérias primas.

Para os pós que utilizam APT-Cu e APT-CuO como matérias primas, o estágio final de obtenção do W-Cu é sua redução por hidrogênio. Essa etapa é apresentada e discutida na terceira parte.

As partes de 4 a 8 tratam da sinterização dos pós produzidos. Na parte 4, a possibilidade de se sinterizar o pó preparado com APT e CuO sem uma etapa prévia de redução é examinada, ou seja, a decomposição e redução ocorreriam na mesma etapa de processamento. As demais partes (5 a 8) tratam da influência de diversos fatores relacionados à preparação dos pós e aos parâmetros de sinterização sobre a sinterização. Por fim, a parte 9 trata do comportamento de densificação dos pós compósito W-Cu nanocristalinos durante a sinterização.

6.1 Parte 1: Efeito do processamento nas características dos pós APT-30%Cu e APT-30%CuO

Nesta parte deste capítulo são mostrados e discutidos os resultados sobre a influência da técnica de preparação de pós por mistura mecânica e por moagens de baixa e de alta energia sobre a morfologia, a dispersão, a estrutura cristalina e o refinamento dos pós APT-30%pCu e APT-30%pCuO. As condições e os processos usados para obtenção desses pós são mostrados na TAB. 5.1 do capítulo 5.

Os pós compósitos mostrados a seguir, bem como os apresentados na parte 2 foram preparados com composição de 30 % em massa de cobre ou de óxido de cobre e 70 % em massa de APT ou de tungstênio comercial. Apesar de possuir a mesma quantidade em massa (30 %), os constituintes desses pós apresentam volumes diferentes para cada pó. Isto significa que o pó de APT com 30 % em massa de Cu é diferente do pó de W com 30 % em massa de Cu, quando analisados em relação ao volume. O mesmo acontece entre os pós de cobre e de óxido de cobre, ou seja, 30 % em massa de Cu é diferente de 30 % em massa de CuO em termos de volume. Como conseqüência disso, os resultados da moagem devem levar também em consideração o efeito dos diferentes volumes, visto que sabidamente o volume de cada componente influencia tanto na moagem como na sinterização.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

O volume de cada fase influencia o resultado da sinterização. Então, deve-se levar em conta que o volume de cobre muda em cada pó. Mais do que isso, nos casos dos pós preparados com APT e CuO, os verdadeiros volumes de W e Cu devem ser considerados a partir da redução total desses óxidos.

Um estudo sobre a redução por H_2 dos pós preparados com APT-Cu e APT-CuO, assim como os valores percentuais em termos de massa de W e Cu desses pós após sua redução são mostrados na parte 4 deste capítulo.

6.1.1 Mistura mecânica do pó APT-30%Cu

A FIG. 6.1 mostra o pó **M** preparado por mistura mecânica. Nesse tipo de processo não há fratura das partículas, de forma que não ocorre refino das partículas dos pós constituintes. As partículas de APT e Cu são distribuídas aleatoriamente e não há interação entre elas. A concentração de um constituinte ou sua ausência em determinada região é característica dos pós preparados por mistura, conforme observado na FIG. 6.1. A baixa dispersão e a falta de interação dos constituintes desse do pó (APT e Cu) contribuem para obtenção de estruturas heterogêneas e dificulta a sinterização do compósito W-Cu.



FIGURA 6.1 – Micrografia do pó **M** preparado por mistura mecânica.

6.1.2 Moagem do pó APT-30%Cu em moinho de bolas convencional

Os difratogramas de raios-X da FIG. 6.2 mostram as mudanças na estrutura cristalina do pó **B** durante a moagem em moinho de bolas convencional. Pequena alteração é observada nas primeiras 2 h de moagem (FIG. 6.2 (a)). Após 20 h (FIG. 6.2 (b)), o APT sofre forte alteração na sua estrutura cristalina. Os picos vão se sobrepondo, de forma que dois grandes picos são formados. Diferente do pó de APT, o pó de cobre mantém sua estrutura cristalina.

A estrutura cristalina do APT dentro do pó compósito **B** é completamente desorganizada após 60 h. A desordem da estrutura cristalina torna essa fase totalmente amorfa (FIG. 6.2 (c)). Com prosseguimento da moagem, o largo pico de APT formado permanece no mesmo ângulo, porém continua sofrendo alargamento (FIG. 6.2 (d)).

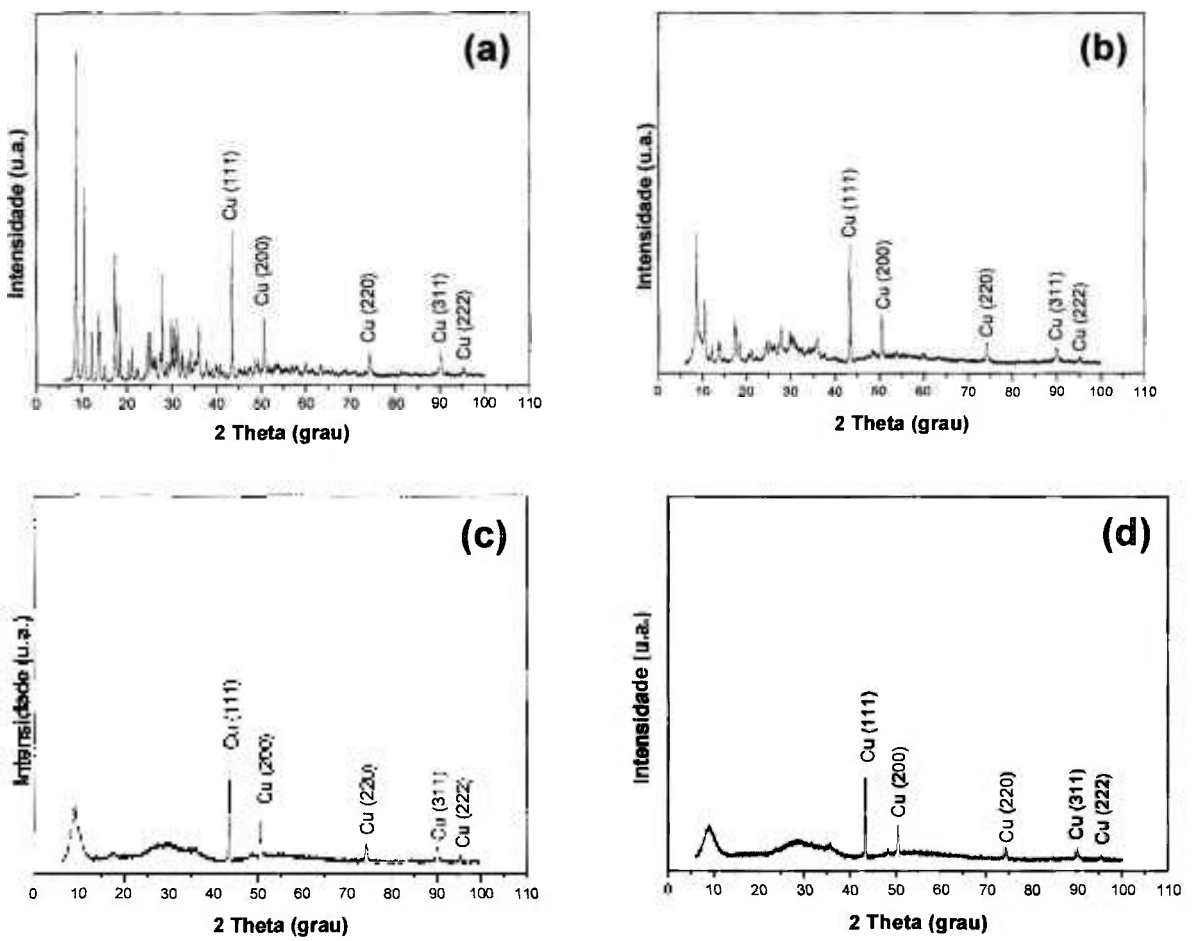


FIGURA 6.2 – Difratogramas de raios-x do pó **B** processado a seco em moinho de bolas convencional durante: a) 2, b) 20, c) 60 e d) 122h.

O cobre presente no pó compósito **B** permanece cristalino durante as 122 h de moagem (FIG. 6.2 (d)). Todavia, o alargamento dos seus picos é detectado, conforme mostrado na FIG. 6.3. Isso mostra que sua rede cristalina sofre grandes distorções e ocorre um intenso refino dos seus cristalitos devido às severas deformações e fraturas causadas pela intensidade das colisões das bolas contra a matriz de Cu. Porém, as distorções ocasionadas na rede cristalina do cobre durante a moagem são insuficientes para amorfizá-lo. Um deslocamento angular para direita dos picos de difração da fase Cu é observado nesses pós (FIG. 6.3).

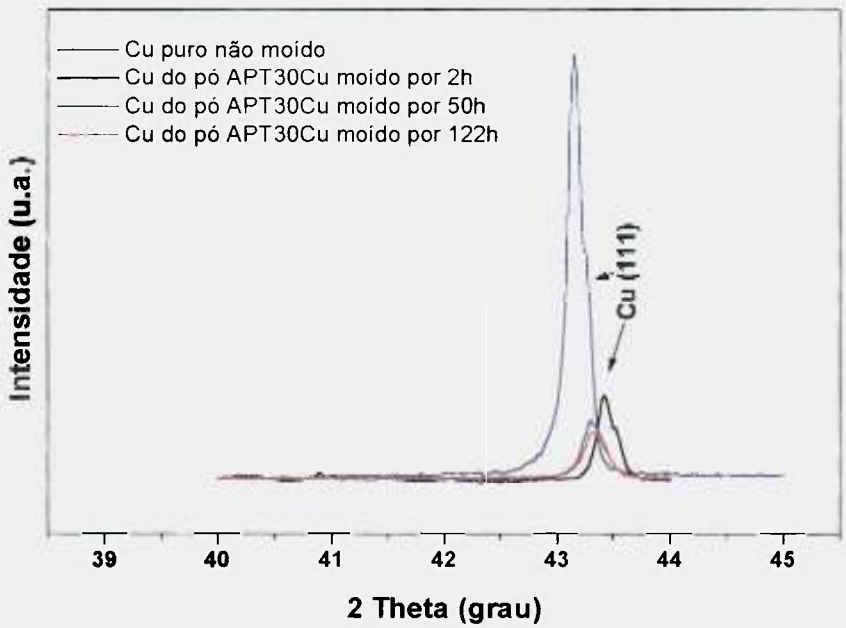


FIGURA 6.3 – DRX do pó **B** moído a seco em moinho de bolas convencional mostrando o alargamento do pico (111) de difração do Cu puro e do Cu constituinte do pó compósito moído durante 2, 60 e 122h.

As micrografias da FIG. 6.4 mostram a evolução da forma das partículas do pó **B** durante o processamento em moinho de bolas convencional (PMBC). A energia de moagem desse tipo de moinho é muito baixa, comparada a dos moinhos de alta energia. Apesar disso, o moinho de bolas convencional produz refino e interação das partículas dos pós de APT e de Cu e dispersão dessas fases.

As partículas de APT estão quase todas destruídas após 2 h (FIG. 6.4 (a)), de forma que o pó apresenta partículas de APT fragmentadas e as partículas de Cu não são mais identificadas. As partículas de Cu integram rapidamente as partículas de APT formando uma nova partícula compósita após 20 h de moagem.

A moagem a seco aliada à ductilidade do Cu conduz à aglomeração das partículas compósitas APT-Cu. Por isso, elas são facilmente aglomeradas e seu tamanho, bem como a sua forma são alterados durante o prosseguimento da moagem (FIG. 6.4 (a-f)).

Após 50 h de moagem, todas as partículas de APT foram integradas à matriz de cobre, ficando impossível à separação visual das fases usando MEV. Isso indica que as partículas de APT foram refinadas bem abaixo da resolução (300 nm) do instrumento MEV usado. O tamanho das partículas compósitas APT-Cu também sofre uma significante diminuição (FIG. 6.4 (f)), alcançando um tamanho médio de 4,84 μm após 122 h, conforme medida de tamanho de partícula obtida por difração laser (FIG. 6.5).

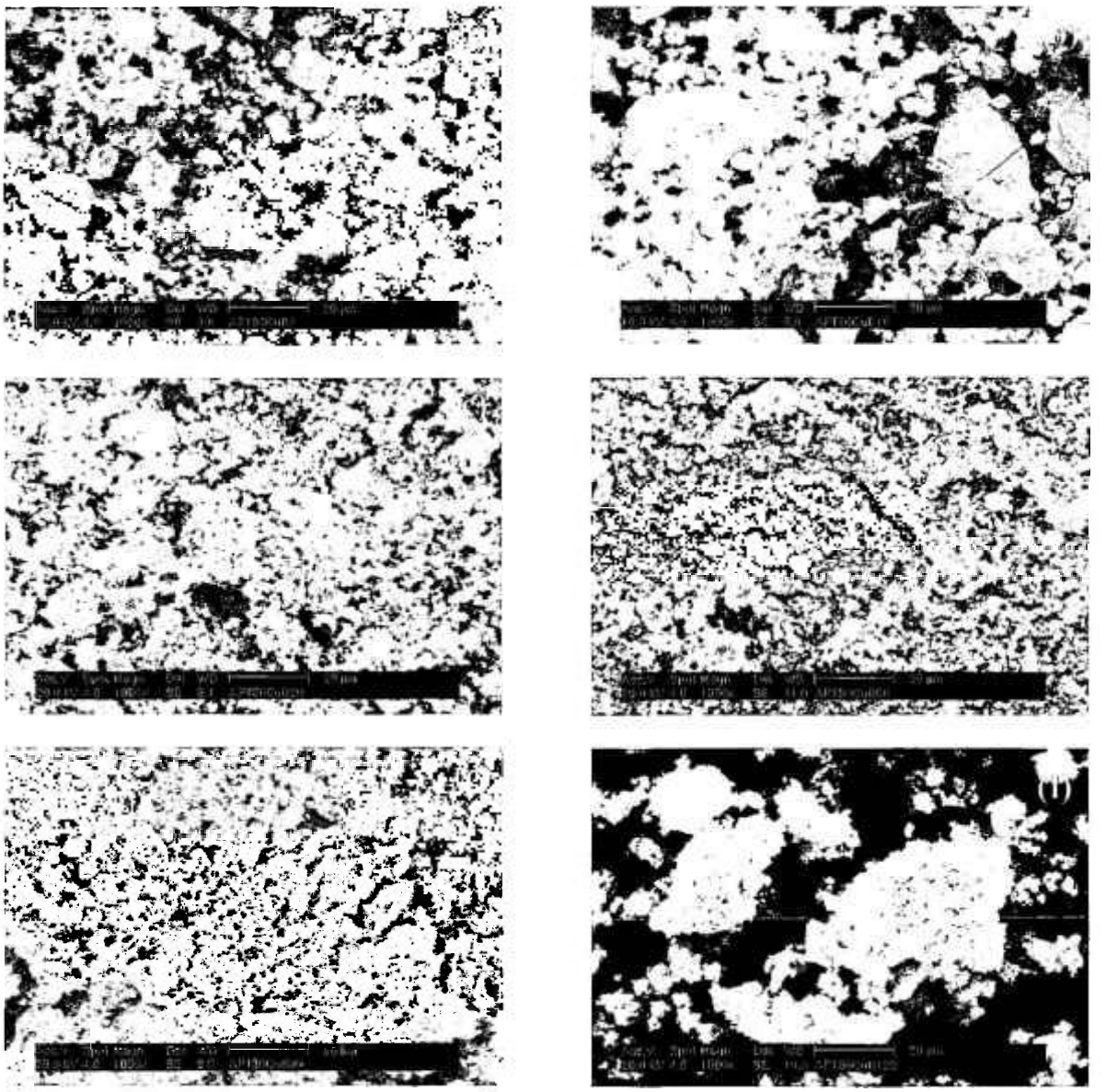


FIGURA 6.4 – Micrografias do pó **B** processados a seco em moinho de bolas convencional durante: (a) 2, (b) 10, (c) 20, (d) 50, (e) 99 e (f) 122 h.

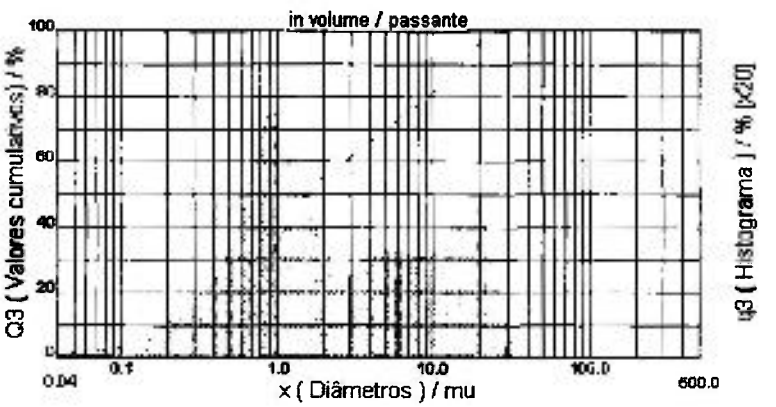


FIGURA 6.5 – Distribuição granulométrica do pó **B** processado a seco em moinho de bolas convencional durante 122h (D_{10} =0,41 μm, D_{50} = 1,57 μm, D_{90} = 15,27 μm e ϕ_m = 4,84 μm).

6.1.3 Moagem dos pós APT-30%pCu e APT-30%pCuO em moinho de alta energia

O moinho planetário foi usado para preparar os pós APT-Cu e APT-CuO por 122 h de moagem. Dois ambientes de moagem (a seco e a úmido) foram utilizados durante o processamento desses pós. Os resultados referentes à moagem desses pós em moinho planetário são mostrados e discutidos a seguir.

6.1.3.1 Moagem a úmido do pó APT-30%pCu em moinho planetário

Os difratogramas de raios-X da FIG. 6.6 mostram as mudanças na estrutura cristalina do pó **PI** durante a moagem em moinho planetário. A estrutura cristalina desse pó apresenta comportamento semelhante ao do pó compósito **B** processado em moinho de bolas convencional (FIG. 6.4). Entretanto, a distorção da rede cristalina do pó de APT após 10 h de moagem em moinho planetário (FIG. 6.6 (b)) é mais intensa que a ocorrida durante 20 h de moagem em moinho de bolas convencional.

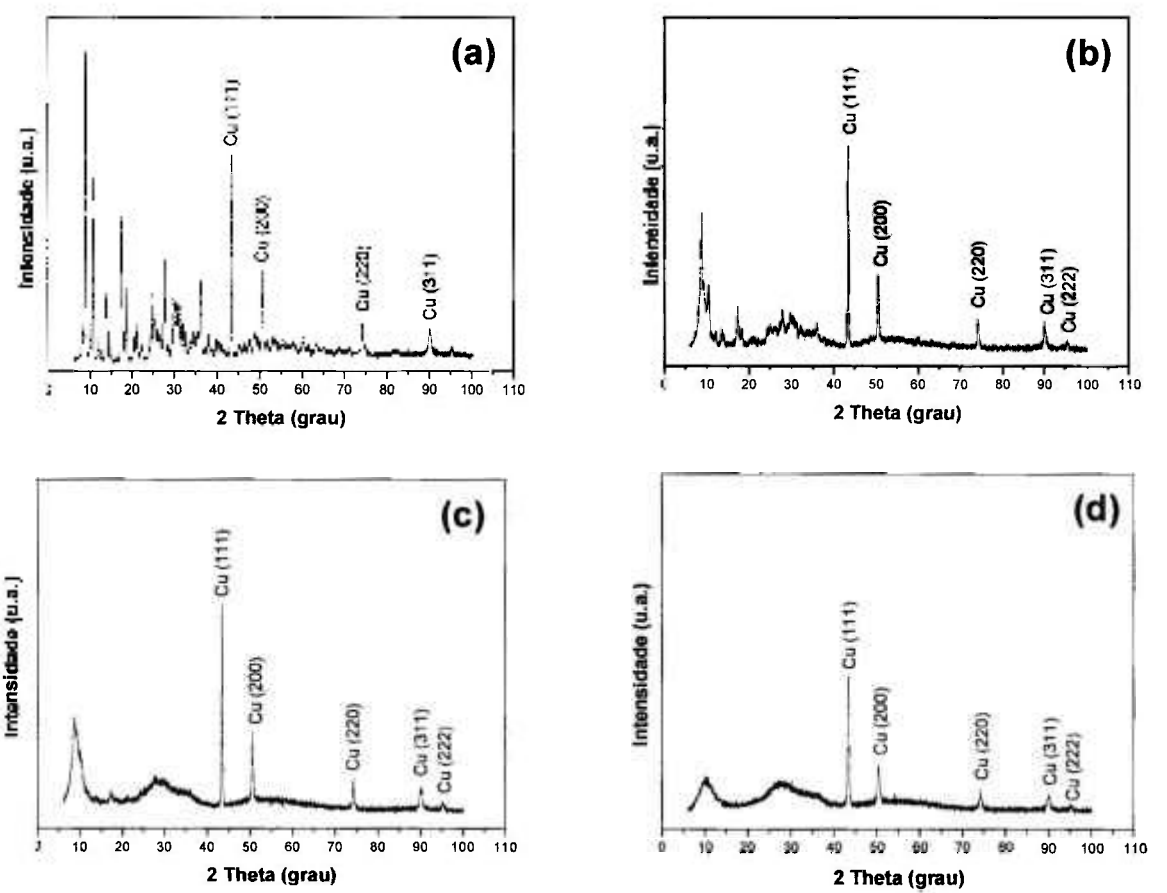


FIGURA 6.6 – Difratogramas de raios X do pó compósito **PI** moído em meio líquido no moinho planetário durante: a) 2, b) 10, c) 20 e d) 122h.

O APT é completamente amorfizado após 20 h (FIG. 6.6 (c)) quando o pó compósito APT-Cu é moído em meio úmido no moinho planetário. Esse fenômeno só é observado após 60 h de moagem em moinho de bolas convencional (FIG. 6.4 (c)). Resultado esperado devido à maior energia de moagem do moinho planetário.

Dois largos picos de difração da fase APT são formados após a sua amorfização durante a moagem do pó compósito **PI**. O alargamento desses picos é mais intenso e, conseqüentemente, o refino da fase APT é muito maior (FIG. 6.6 (d)), quando a moagem é efetuada nesse tipo de moinho. Além disso, a dispersão do APT na matriz de Cu também deve ser maior. A maior dispersão do APT na matriz de cobre resultará em melhor dispersão do tungstênio, que é o seu constituinte básico.

A amorfização do APT ocorre durante a moagem dos pós compósitos APT-30%pCu em moinho de baixa e de alta energia. O cobre permanece cristalino após 122 h de moagem, em ambos os casos. Apesar disso, uma grande distorção da rede cristalina do Cu foi detectada pelo alargamento dos seus picos de difração (FIG. 6.7). O deslocamento angular do pico de difração do Cu também é observado nos pós moídos em moinho planetário. Isso ocorre com maior intensidade nesse tipo de moinho do que no moinho de bolas convencional.

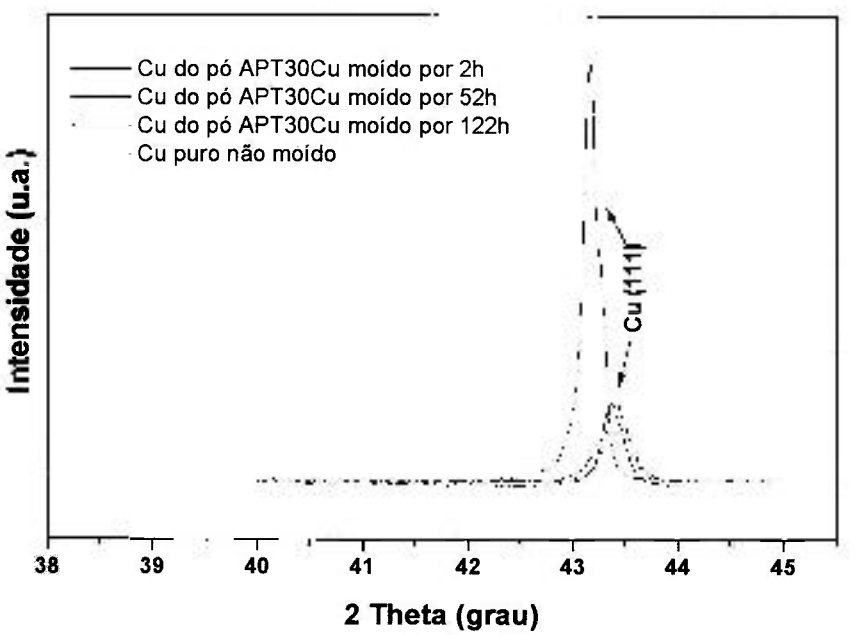


FIGURA 6.7 – DRX do pó **PI** moído em meio úmido no moinho planetário mostrando o alargamento do pico (111) de fração do Cu puro e do Cu constituinte do pó compósito moído durante 2, 52 e 122h.

As micrografias da FIG. 6.8 mostram a evolução da forma das partículas do pó **PI** durante a MAE em moinho planetário usando meio líquido. Elas possuem características semelhantes as dos pós processados em moinho de baixa energia mencionados anteriormente.

As partículas de cobre sofrem deformação e interagem rapidamente com o APT, produzindo uma rápida dispersão do APT na matriz de cobre. Isso ocorre muito mais rápido que no pó moído em moinho de bolas convencional. As partículas de APT são completamente destruídas e nenhum grande fragmento é observado após 2 h (FIG. 6.8 (a)).

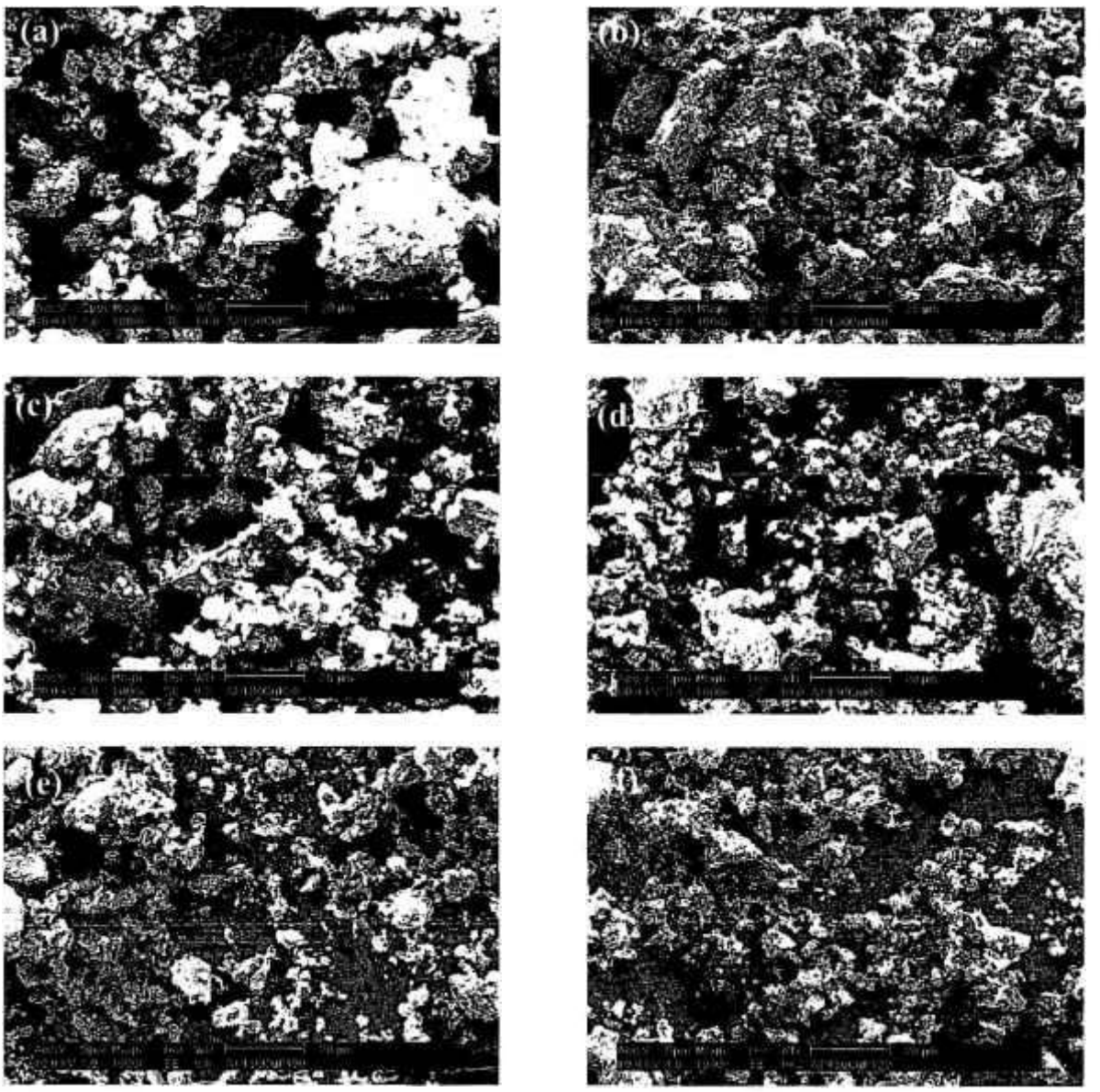


FIGURA 6.8 – Micrografias do pó **PI** moído a úmido em moinho planetário durante: (a) 2, (b) 10, (c) 20, (d) 52, (e) 100 e (f) 122 h.

A alta energia de impacto e o maior número de colisões das bolas de WC usadas são os responsáveis pela rápida formação de partículas compósitas APT-Cu. Assim, não é mais possível identificar a fase dúctil de Cu após esse tempo de moagem.

As partículas compósitas APT-Cu obtidas são fáceis de formar e o seu tamanho e a sua forma são alterados com o prosseguimento da moagem (FIG. 6.8 (a-f)). O tamanho dessas partículas sofre significante redução (FIG. 6.8 (f)), alcançando um tamanho médio de 5,07 μm após 122 h (FIG. 6.9). O APT deve ser finamente dividido e bem dispersado durante a MAE. Isso faz com que os átomos de tungstênio contidos nele também estejam bem dispersos.

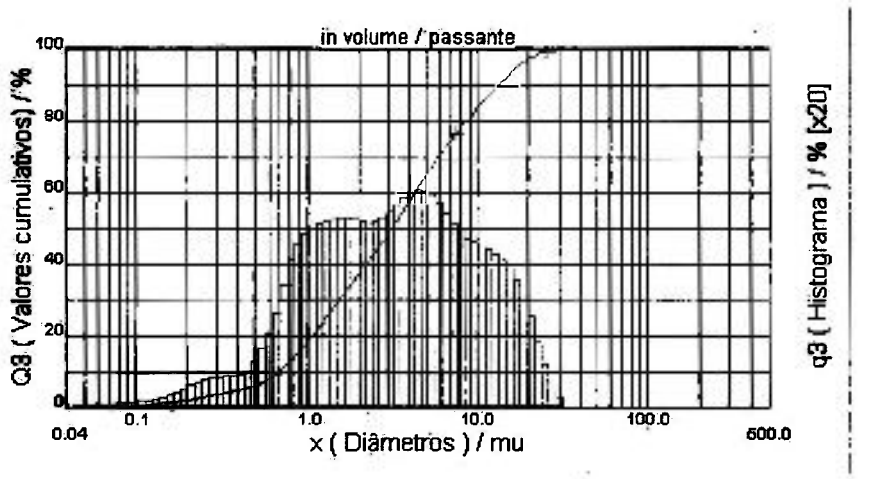


FIGURA 6.9 – Distribuição granulométrica do pó **PI** moído a úmido em moinho planetário por 122h (D_{10} = 0,69 μm, D_{50} = 3,10 μm, D_{90} = 12,97 μm e ϕm = 5,07 μm).

6.1.3.2 Moagem do pó APT-30%pCuO em moinho planetário

Para verificar o efeito do ambiente de moagem dos pós de APT com óxido de cobre em moinho planetário, esses pós foram moídos em meio úmido e a seco, conforme mostrados e discutidos a seguir.

6.1.3.2.1 Moagem a seco

Os difratogramas de raios-X da FIG. 6.10 mostram as mudanças na estrutura cristalina do pó **O** durante a moagem em moinho planetário. A estrutura cristalina do pó **O** apresenta pequena alteração após 2 h (FIG. 6.10 (a)). Com o prosseguimento da moagem até 20 h (FIG. 6.10 (b)), a distorção da rede cristalina do APT é inferior aquela observada no APT do pó compósito APT-Cu moído em moinho de bolas convencional durante o mesmo tempo (FIG. 6.2 (b)).

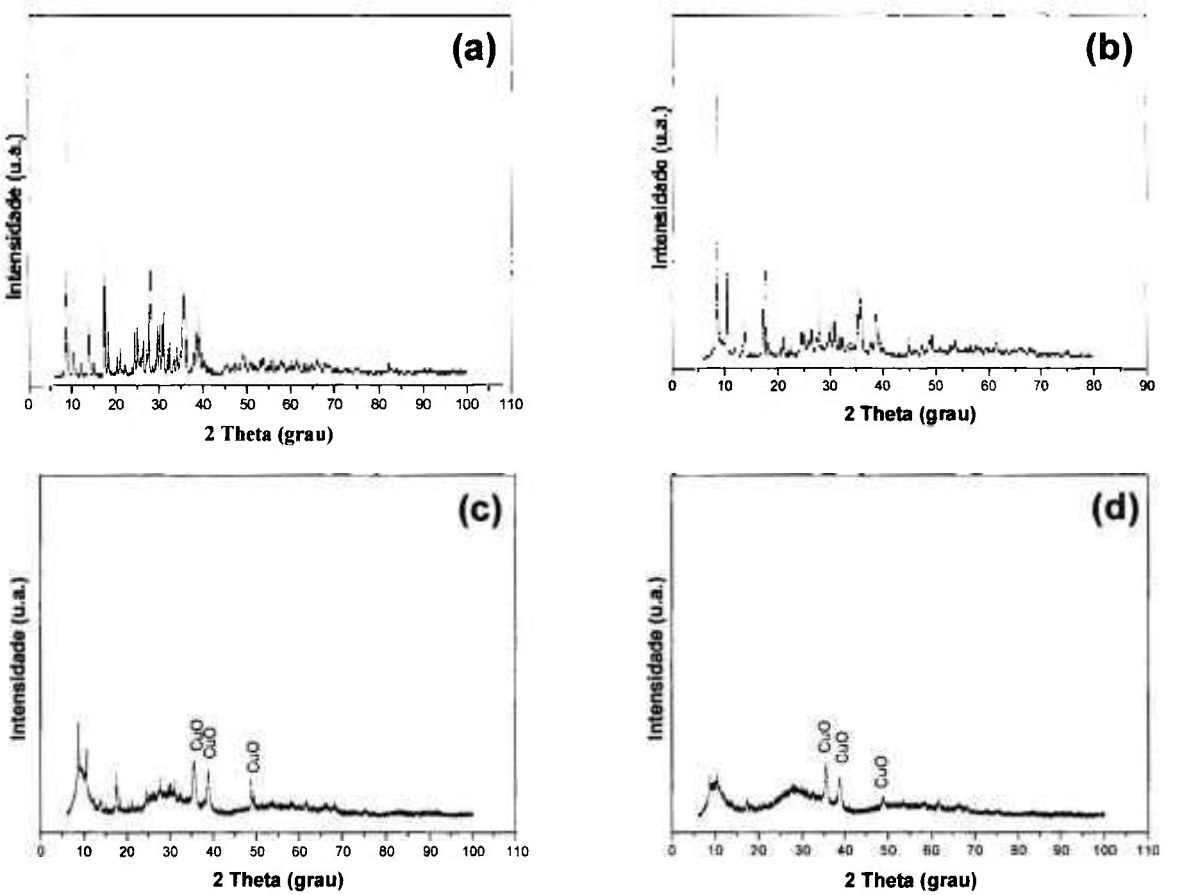


FIGURA 6.10 – Difratogramas de raios-X do pó **O** moído a seco em moinho planetário durante: a) 2, b) 20, c) 62 e d) 122h.

A fase APT do pó **O** perde sua estrutura cristalina e se transforma numa fase amorfa estável após 62 h (FIG. 6.10 (c)). A partir daí, os dois picos de difração do APT formados mantém suas posições e passam a sofrer alargamento, seguindo as mesmas características dos pós de APT com Cu moídos em moinho de bolas convencional e em moinho planetário.

O óxido de cobre permanece com sua estrutura cristalina após 122 h de moagem a seco em moinho planetário. Apesar disso, a rede cristalina do CuO sofre uma intensa distorção durante a moagem. O alargamento dos seus picos de difração é observado após intensos processos de deformação e fratura produzidos pela intensidade das colisões das bolas contra as partículas de pó, conforme mostrado na FIG. 6.11. Isso mostra que um alto refino dos cristalitos da fase CuO é produzido após a moagem do pó **O**.

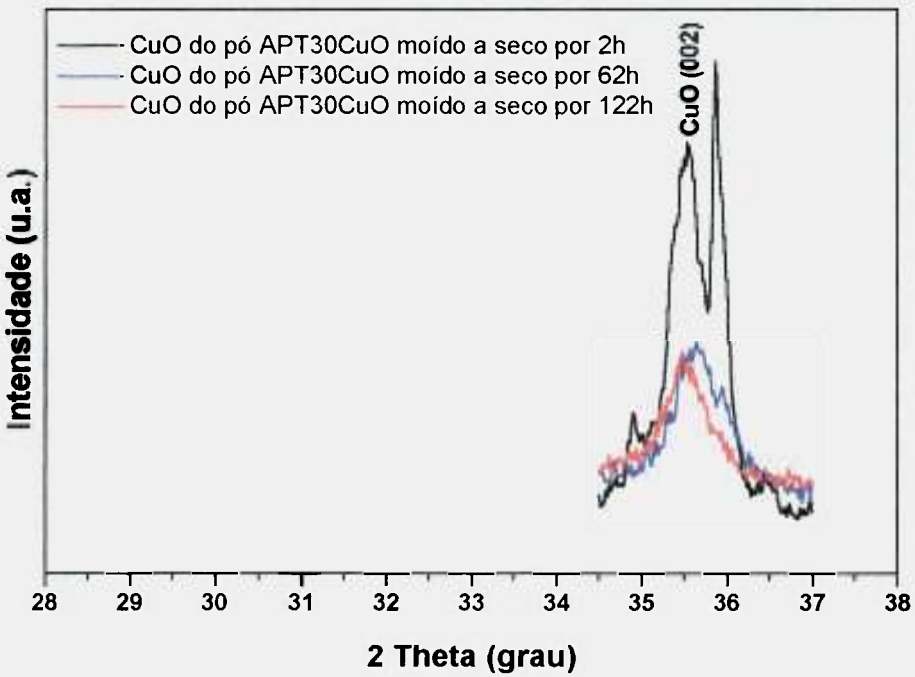


FIGURA 6.11 – DRX do pó **O** moído a seco em moinho planetário mostrando o alargamento do pico (002) de fração do CuO constituinte do pó compósito moído durante 2, 62 e 122h.

As micrografias da FIG. 6.12 mostram a evolução da forma das partículas do pó **O** durante a MAE em moinho planetário sob ar atmosférico. Partículas individuais e grandes fragmentos de partículas de APT, assim como partículas de CuO individuais são observadas após 2 h (FIG. 6.12 (a)). Fragmentos de partículas de APT ainda podem ser vistos após 10 h (FIG. 6.12 (b)). Todavia, a identificação visual das partículas de CuO individuais se torna difícil.

A partir de 20 h (FIG. 6.12 (c)), essas partículas não são mais identificadas visualmente, indicando que partículas compósitas APT-CuO foram formadas. Ao longo da moagem (FIG. 6.12 (d-f)), o APT vai sendo refinado e dispersado entre as partículas de CuO e as partículas compósitas formadas vão alterando sua forma e tamanho devido à aglomeração sofrida por APT e Cu.

A presença de grandes aglomerados de partículas compósitas APT-CuO após longo tempo de moagem (FIG. 6.12 (f)) é inerente da moagem a seco. Todavia, os aglomerados formados são facilmente desintegrados após sua passagem através da malha de uma peneira. Apesar disso, um tamanho mediano de partícula de 1,22 μm e um tamanho médio de partícula de 3,14 μm foi obtido, conforme medida granulométrica mostrada na FIG. 6.13.

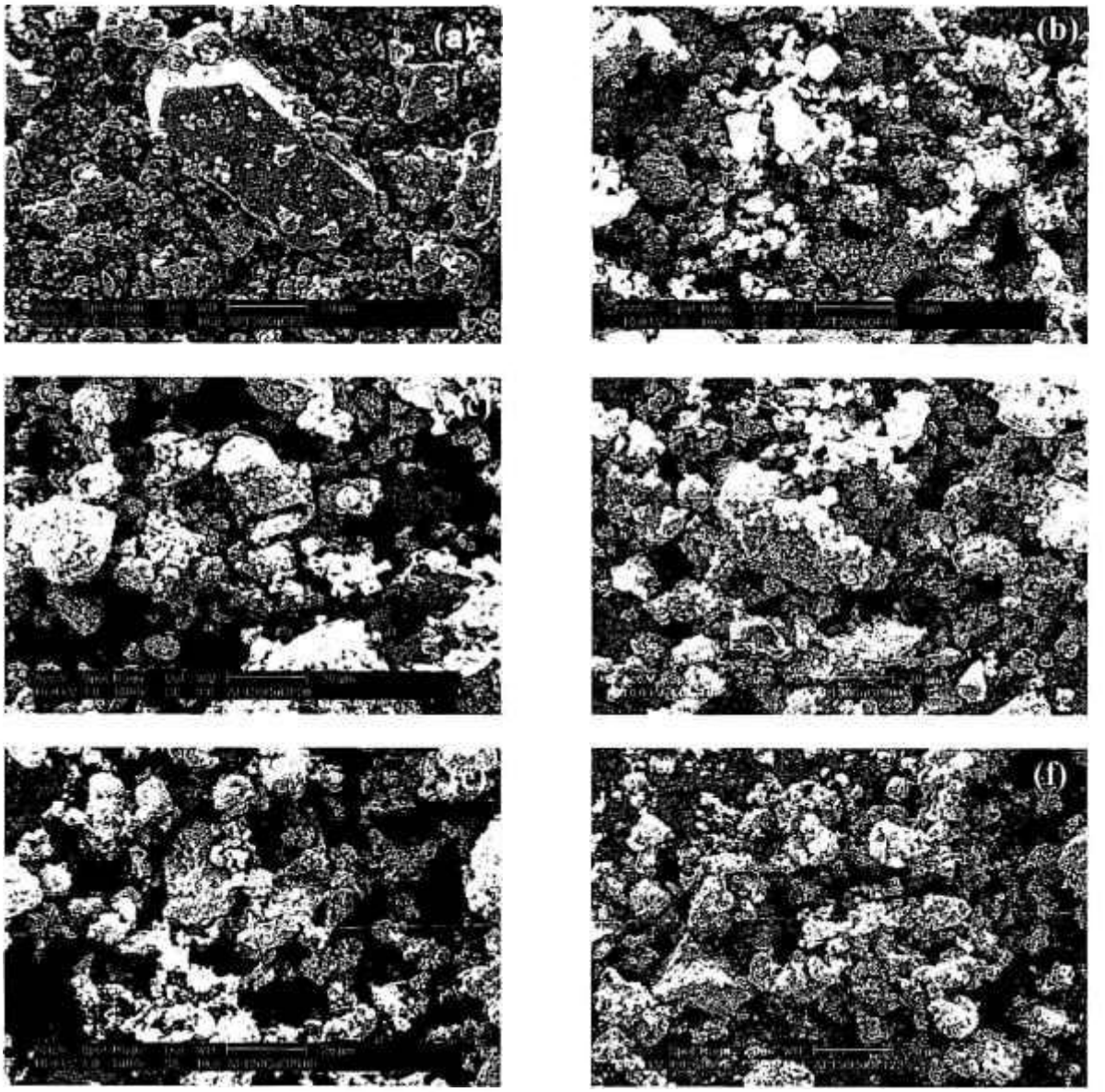


FIGURA 6.12– Micrografias do pó **O** moído a seco em moinho planetário durante: (a) 2, (b) 10, (c) 20, (d) 50, (e) 100 e (f) 122 h.

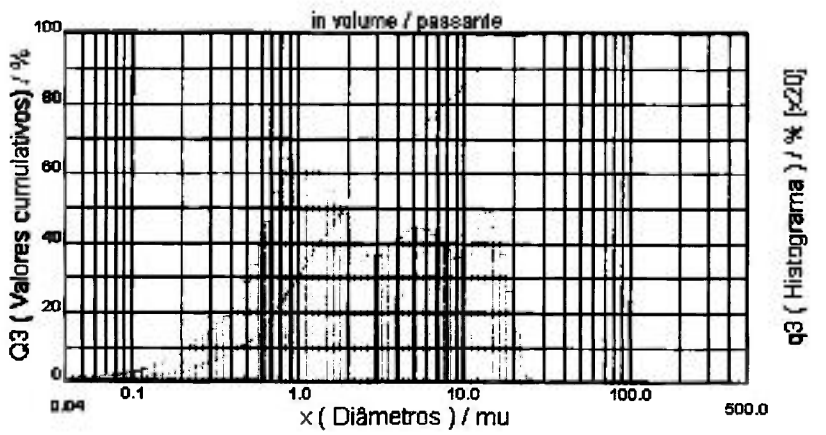


FIGURA 6.13 – Distribuição granulométrica do pó **O** moído a seco em moinho planetário por 122h (D_{10} = 0,47 μm, D_{50} = 1,22 μm, D_{90} = 10,46 μm e ϕm = 3,14 μm).

6.1.3.2.2 Moagem a úmido

Os difratogramas de raios-X da FIG. 6.14 mostram as mudanças na estrutura cristalina do pó **OI** durante a moagem em moinho planetário. A estrutura cristalina desse pó sofre pequena alteração após 2 h de moagem (FIG. 6.14 (a)).

Quando o tempo de moagem foi aumentado para 20 h (FIG. 6.14 (b)), a rede cristalina do APT sofreu uma intensa distorção. Essa distorção sofrida pela fase APT foi suficiente para amorfizá-lo. Esse resultado é semelhante ao observado quando a moagem é efetuada em meio úmido usando pó de cobre (FIG. 6.6 (c)). O prosseguimento da moagem até 75 h (FIG. 6.14 (c)) mostra que a rede cristalina do APT continua sendo distorcida e que isso ocorre com uma intensidade superior a observada durante a moagem a seco do pó **O** (FIG. 6.10 (c)).

Os picos de difração da fase APT, formados após a sua amorfização, mantém suas posições e aumentam seu alargamento durante as 122 h de moagem. As características do processo de amorfização da fase APT desse pó (FIG. 6.14 (a-d)) são semelhantes às observadas no pó **PI** moído com Cu (FIG.6.6 (a-d)), ambos em meio úmido.

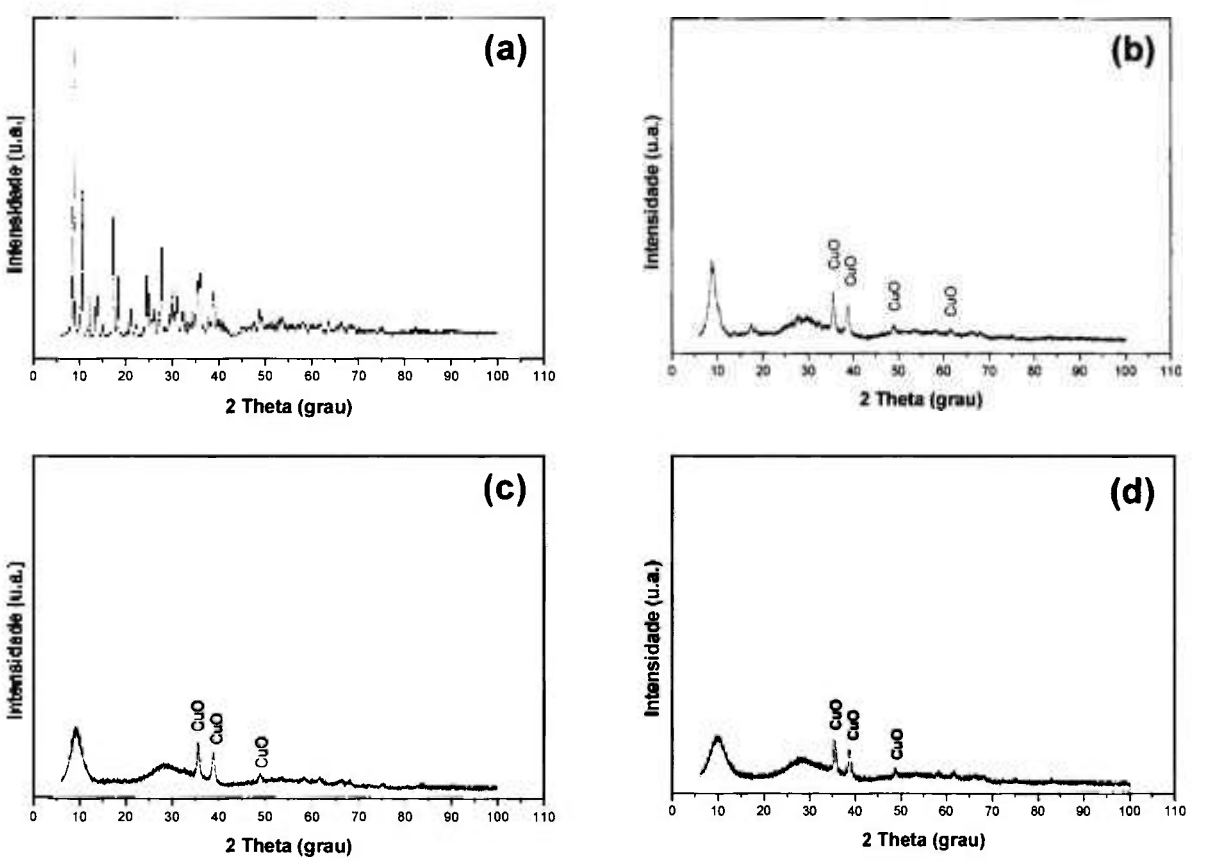


FIGURA 6.14 – Difratogramas de raios X do pó **OI** moído em meio úmido no moinho planetário durante: a) 2, b) 20, c) 75 e d) 122h.

Diferente dos pós de APT com CuO e o de APT com Cu moídos a seco, o pó de APT com CuO ou com Cu moído em meio úmido é amorfizado muito mais cedo. Assim, após 20 h de moagem, o APT dos pós compósito **Pl** ou **Ol** torna-se uma fase amorfa. Ao contrário, quando esses pós são moídos a seco, a fase amorfa do APT só pode ser observada após 60 h de intensa moagem em moinho planetário (para o pó **O)** ou em moinho de bolas convencional (para o pó **B**).

Assim como na moagem a seco, a moagem do pó **Ol** efetuada em meio úmido produz uma intensa distorção da rede cristalina do óxido de cobre. Apesar disso, ele também permanece com sua estrutura cristalina após 122 h de moagem em moinho planetário. O alargamento dos picos de difração da fase CuO indica o nível de distorção da sua rede cristalina e o refino dos seus cristalitos após a intensa moagem em moinho planetário desse pó, como mostrado na FIG. 6.15.

O resultado da moagem em moinho planetário do pó **Ol** mostra que a fase APT sofre amorfização mais rápida quando ela é executada em meio úmido. Nessa condição de moagem, 20 h é suficiente para produzir a destruição total da rede cristalina do pó de APT. Isso ocorre quando se moí tanto o pó de APT com cobre como o pó de APT com óxido de cobre, confirmando que a amorfização da fase APT é mais dependente do ambiente de moagem do que da outra fase (Cu ou CuO) constituinte do pó compósito.

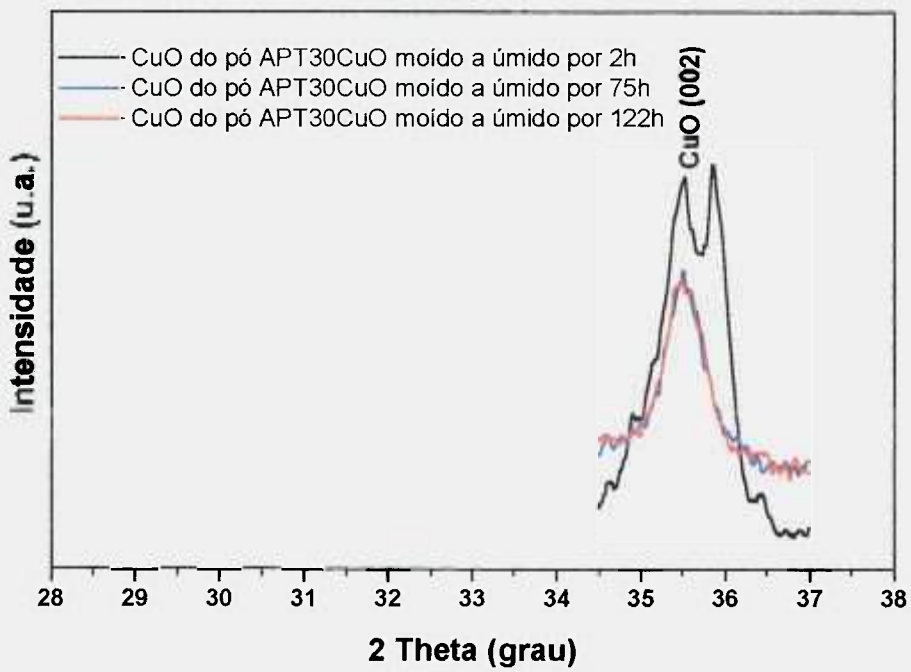


FIGURA 6.15 – DRX do pó **Ol** moído em meio úmido no moinho planetário mostrando o alargamento do pico (002) de fração do CuO constituinte do pó compósito moído durante 2, 75 e 122h.

As micrografias da FIG. 5.9 mostram a evolução da forma das partículas do pó **Ol** durante a MAE em moinho planetário usando meio líquido. Diferente do pó moído a seco (FIG. 6.12 (a)), apenas fragmentos de partículas de APT são observados e as partículas de CuO não são mais identificadas visualmente após 2 h (FIG. 6.16 (a)). O processo de formação das partículas compósitas APT-CuO, ou seja, o processo de interação e dispersão entre o APT e o CuO durante a moagem executada a úmido ocorre mais rápido que durante a moagem efetuada a seco.

Durante a MAE efetuada a úmido, o líquido remove as partículas aderidas à parede do recipiente devido às colisões entre as bolas e partículas de pós e dessas contra a parede do recipiente. Isso impede a formação de grandes aglomerados de partículas e aumenta a velocidade de formação de partículas compósitas APT-CuO.

Após 50 h (FIG. 6.16 (b)), o pó é formado apenas por partículas compósitas APT-CuO de pequeno tamanho e com pouca aglomeração. Com o prolongamento da moagem até 122 h (FIG. 6.16 (c)), as partículas compósitas vão sendo refinadas cada vez mais e o APT vai sendo altamente dispersado com as partículas de CuO.

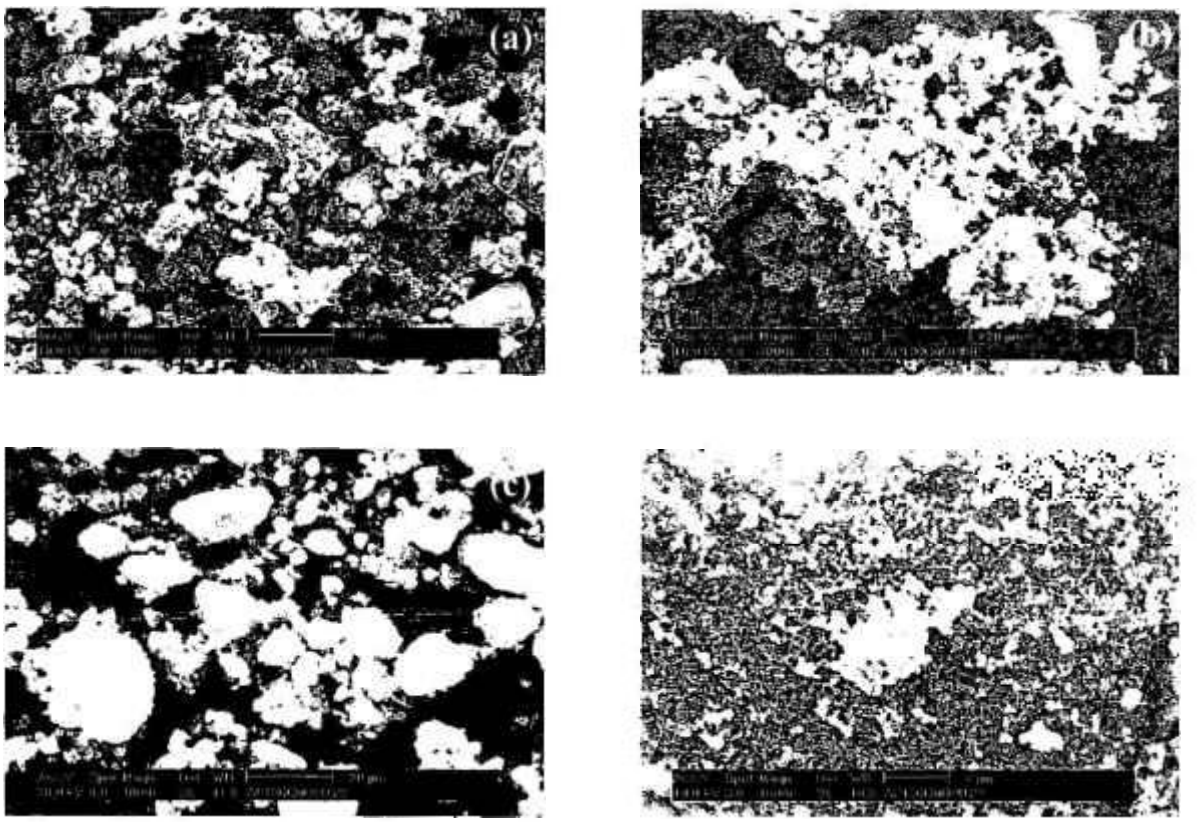


FIGURA 6.16 – Micrografias do pó **Ol** moído a úmido em moinho planetário durante: a) 2, b) 50, c) 122 h e d) detalhe de um aglomerado de partículas mostrado em (c).

Apesar da moagem ter sido efetuada em meio úmido, aglomerados formados por nanopartículas compósitas podem ser observados após esse tempo de moagem (FIG. 6.16 (d)). Isso acontece porque as partículas compósitas do pó **OI** são altamente refinadas durante a MAE e como quanto menor o tamanho de partícula maior sua reatividade, os aglomerados de partículas vistos na FIG. 6.16 (d) são formados pela união dessas partículas devido a sua força de atração superficial.

Acompanhando o desenvolvimento da forma das partículas ao longo da moagem do pó de APT com pó de Cu ou de CuO, observa-se que na moagem efetuada em meio úmido as partículas de APT são fragmentadas e o Cu é completamente deformado e integrado ao APT após pouco tempo de moagem. O mesmo acontece quando se usa o pó de CuO para se obter o pó compósito APT-CuO. O uso de Cu e, principalmente, do meio úmido durante a execução da moagem do pó APT-Cu ou APT-CuO acelera a formação de partícula compósita pela rápida interação entre o APT e o Cu ou o CuO. Um menor tamanho das partículas compósitas APT-Cu ou APT-CuO é detectado quando o meio úmido é usado durante a moagem.

6.1.4 Moagem do pó de paratungstato de amônia em moinho de alta energia

Os difratogramas de raios-X da FIG. 6.17 mostram as mudanças na estrutura cristalina do APT durante a evolução da moagem em moinho planetário. Após 2 h de moagem, observa-se uma pequena alteração na intensidade dos picos (FIG. 6.17 (b)). O prosseguimento da moagem para 20 h não produz grandes mudanças na estrutura cristalina do APT, como mostrado na FIG. 6.17 (c).

Uma mudança mais significativa ocorre após 70 h (FIG. 6.17 (d)). Resultado equivalente a esse é observado quando o pó APT-30%pCu é moído em moinhos de bolas convencional ou em moinho planetário por apenas 2 h, como mostrado nas FIG. 6.2 (a) e 6.6 (a) dos pós moídos nos respectivos moinhos. Quando 30 % em massa de pó de Cu é misturado a 70 % em massa de pó de APT e essa mistura de pós é moída nos respectivos moinhos, 70 h de moagem é mais que suficiente para obtenção de partículas compósitas APT-30%pCu e para amorfização da fase APT. No caso da moagem ser executada a úmido em moinho planetário, apenas 20 h é suficiente para amorfizar completamente à fase APT (FIG. 6.6 (b)).

A estrutura do pó de APT puro continua cristalina após longo tempo (70 h) de intensa moagem em moinho planetário. Todavia, a sobreposição de picos começa a ocorrer. Ela é produzida pela introdução de defeitos na rede cristalina ou pelo refino dos

cristalitos que são causados pelas constantes e intensas colisões das bolas contra as partículas desse pó. Isso produz a desorganização da rede cristalina e pode conduzir, talvez, a amorfização do pó de APT puro durante um tempo de moagem muito mais longo.

O cobre e o óxido de cobre exercem um papel fundamental durante a amorfização do APT. A moagem realizada a úmido e a presença de Cu ou CuO são os principais promotores desse processo. Pois, a presença desses dois fatores contribui para que a amorfização do APT ocorra em curto tempo, após 20 h de moagem em moinho planetário.

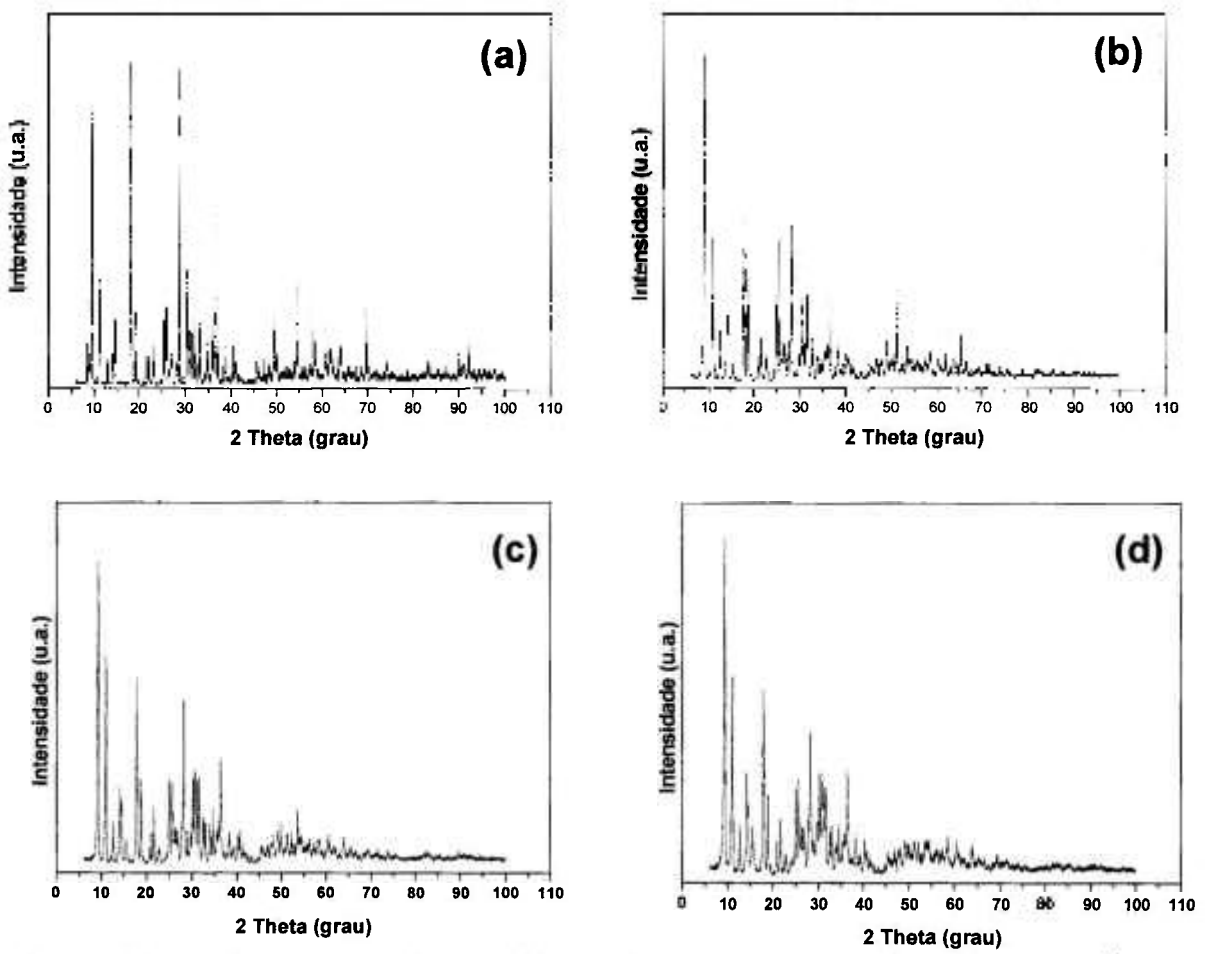


FIGURA 6.17 – Difratogramas de raios X do pó de APT puro moído a seco em moinho planetário durante: a) 0, b) 2, c) 20 e d) 70 h.

A FIG. 6.18 mostra a evolução da forma das partículas do pó de APT puro durante a moagem em moinho planetário efetuada a seco sob ar atmosférico. Durante a moagem de alta energia (MAE), a forma e o tamanho das partículas mudam. Partículas de APT aglomeradas e com forma diferente das partículas originais, além de partículas fraturadas são observadas no pó moído por 2 h (FIG. 6.18 (a)). As partículas de APT parecem sofrer deformação durante as colisões. Elas parecem cada vez mais deformadas e refinadas à

medida que se prolonga o tempo de moagem para 20 e 70 h (FIG. 6.18 (b) e (c)). O prosseguimento da moagem causa a adesão das partículas deformadas e fraturadas à parede do recipiente de moagem. Isso produz grandes aglomerados de partículas de APT (FIG. 6.18 (c)). Essas partículas são deformadas, soldadas a frio e fraturadas sucessivamente devido à alta energia de impacto das bolas de WC usadas.

A adesão do pó às paredes do recipiente é uma das características inerente a moagem a seco. Nesse tipo de moagem, os choques das bolas contra as partículas de pó e destas contra as paredes do recipiente ocorrem com maior intensidade que na moagem com líquido. Nesta, o líquido atua constantemente deslocando as partículas aderidas à parede do recipiente durante as colisões. Isso impede a formação de aglomerados de partículas. Ao contrário, a moagem a seco conduz à aglomeração devido à contínua adesão das partículas à parede do recipiente e à falta de um agente que promova sua remoção. Isso diminui a eficiência da moagem, uma vez que há menor número de colisões envolvendo as partículas do pó.

No pó de APT moído por 70 h (FIG. 6.18 (d)), um simples peneiramento desintegra os aglomerados, obtendo-se um pequeno tamanho de partícula. O maior tamanho desses aglomerados se deve, também, a maior capacidade de deformação do pó de APT. As partículas de tungstênio são extremamente frágeis e quando submetidas às colisões das bolas durante a moagem são fraturadas e, conseqüentemente, refinadas.

O uso dos pós de cobre metálico ou de óxido de cobre junto com o pó de APT contribui para a aceleração do seu processo de amorfização durante a moagem, visto que a moagem do APT efetuada com ambos os pós produz sua amorfização. Diferentemente, não foi possível amorfizar o APT puro mesmo depois de 70 h de moagem a seco em moinho planetário.

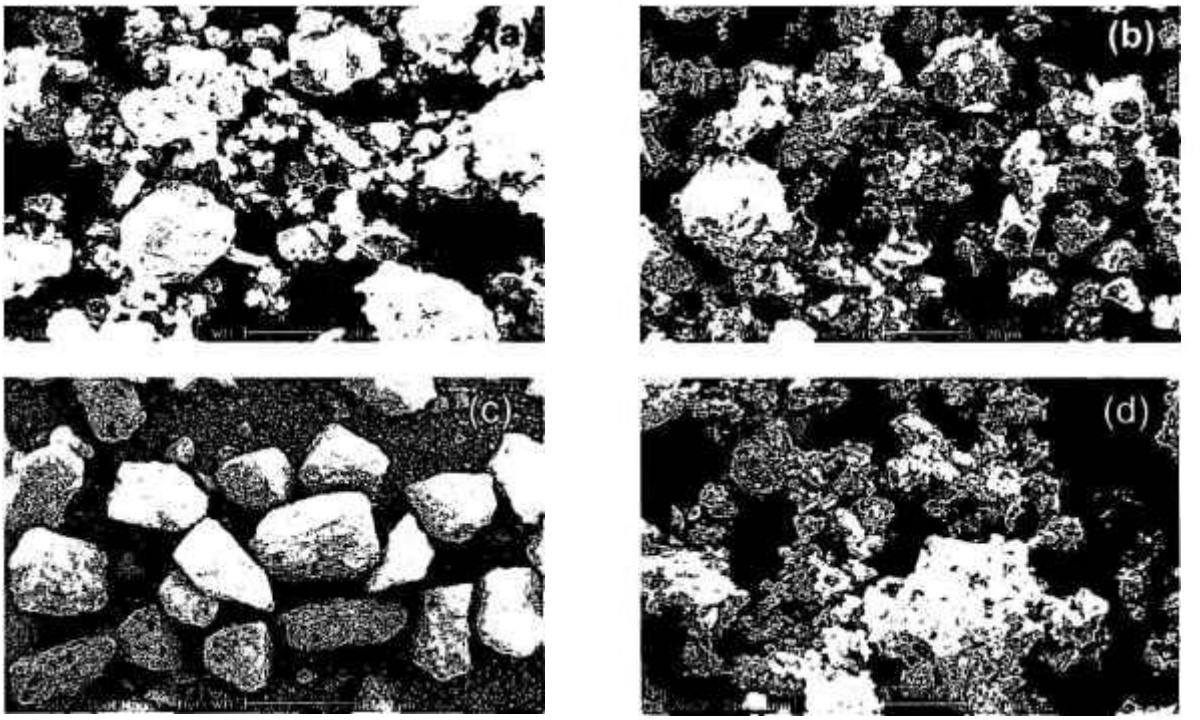


FIGURA 6.18 – Micrografias do pó de APT moído a seco em moinho planetário durante: (a) 2, (b) 20, (c) 70 h e (d) pó moído por 70 h depois de passar pela malha de 80 mesh.

6.1.5 Efeito da moagem em moinho de baixa e de alta energia na granulometria dos pós APT-30%pCu

A FIG. 6.19 mostra o comportamento granulométrico do pó APT-30%pCu durante a moagem em moinho de bolas convencional e em moinho planetário. O tamanho médio de partículas dos pós APT (38,42 μm) e Cu (27,43 μm) sofre uma grande diminuição, atingindo aproximadamente 6 μm após 2 h de moagem. Isso acontece tanto no pó moído em moinho de baixa energia como no pó moído em moinho de alta energia. Durante esse tempo de moagem, quase todas as partículas de APT dos pós APT-30%pCu foram deformadas, juntamente com as partículas de cobre, e fraturadas nos respectivos tipos de moagem, conforme mostradas nas FIG. 6.4 e 6.8. Com o prosseguimento da moagem para 10 h, ocorre um aumento no tamanho de partículas. Isto se deve a aglomeração do pó produzida pelo intenso processo de soldagem a frio das partículas de APT-Cu.

Após 20 h de moagem em moinho planetário, o pó apresenta uma pequena e progressiva diminuição no tamanho de partículas, de forma que os pós moídos por 122 h atingem tamanho médio próximo de 5 μm. Com esse tempo (20 h) de moagem, o pó **Pl** é formado por partículas compósitas APT-Cu (FIG. 6.8) e a fase APT não possui mais

estrutura cristalina, transformando-se em uma fase amorfa (FIG. 6.6). As partículas compósitas formadas sofrem pequena alteração no seu tamanho durante o prosseguimento da moagem, embora a moagem seja realizada com líquido e por longo tempo (122 h). A razão disso é o alto poder de aglomeração dessas partículas.

Quando o pó é moído a seco, as partículas são aderidas a parede do recipiente de moagem durante as sucessivas colisões das bolas contra as partículas de pós e dessas de encontro com as paredes do recipiente de moagem. Grandes aglomerados de partículas são mantidos após o pó ser removido da parede do recipiente. A variação do tamanho de partículas do pó **B** moído em moinho de bolas convencional (FIG. 6.19) mostra que ele é dependente da intensidade de quebra dos aglomerados de partículas após sua remoção da parede do recipiente de moagem.

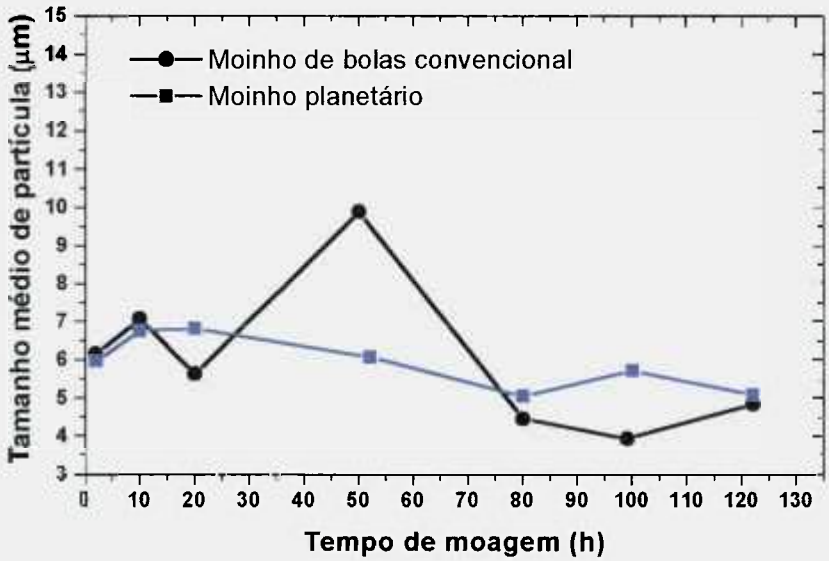


FIGURA 6.19 – Tamanho médio de partículas em função do tempo de moagem dos pós APT-30%pCu moídos em moinhos de baixa e de alta energia.

Todavia, o tamanho médio de partículas do pó **B,** após 122 h de moagem a seco em moinho de bolas convencional, é aproximadamente o mesmo do pó **PI** preparado a úmido em moinho planetário durante o mesmo tempo de moagem. Isso mostra que apesar da moagem continuar refinando as partículas compósitas APT-Cu, ela também continua produzindo aglomeração dessas partículas, seja pela sua adesão às paredes do recipiente durante a moagem a seco ou pela força de atração superficial dessas partículas durante a moagem a úmido.

6.2 Parte 2: Moagem de alta energia dos pós W-30%pCu

Nesta parte do capítulo, os resultados da moagem de alta energia dos pós comerciais de tungstênio e cobre são apresentados e discutidos. Os pós compósitos W-Cu foram preparados com uma composição 30 % em massa de cobre. Os resultados são analisados em termos da influencia do tamanho de partícula do pó de cobre e da moagem a seco ou a úmido, conforme apresentado a seguir.

6.2.1 Moagem a seco dos pós W-30%pCu em moinho planetário

Para se estudar a influência do tamanho de partícula do pó de cobre sobre a moagem dos pós compósitos W-Cu dois pós de cobre foram usados. Um pó de cobre com tamanho médio de partícula de 27,43 μm foi usado para preparar o pó compósito **W**. Esse pó de cobre foi denominado de pó de cobre grosso. Um outro pó de cobre com granulometria inferior a 400 mesh foi usado para preparar o pó compósito **Wf**. Esse pó de cobre foi denominado de pó de cobre fino. Um pó de tungstênio com tamanho médio de partícula de 0,71 μm foi usado para preparar ambos os pós compósitos. As principais características dos pós de tungstênio e de cobre são mostradas no capítulo 4. A moagem de ambos os pós compósitos foi realizada a seco sobre ar atmosférico em moinho planetário durante 51 h. Informações a respeito das condições de moagem desses pós são obtidas na TAB. 5.1 do capítulo 5. Os resultados da moagem de alta energia dos pós W-Cu preparados com pós comerciais de tungstênio e de cobre fino e grosso são mostrados e discutidos a seguir.

6.2.1.1 Pó de cobre grosso

A FIG.6.20 mostra as DRX dos pó **W** durante a moagem a seco em moinho planetário. Picos de difração das fases tungstênio e cobre são observados. Isso mostra que apesar da MAE produzir uma intensa distorção na rede cristalina ou um alto refino dessas fases, ambas mantém sua estrutura cristalina após 51 h de intensa moagem em moinho planetário. Os resultados indicam que não houve oxidação do pó de tungstênio nem do pó de cobre durante a moagem. Picos de óxidos desses constituintes não foram detectados por essa técnica.

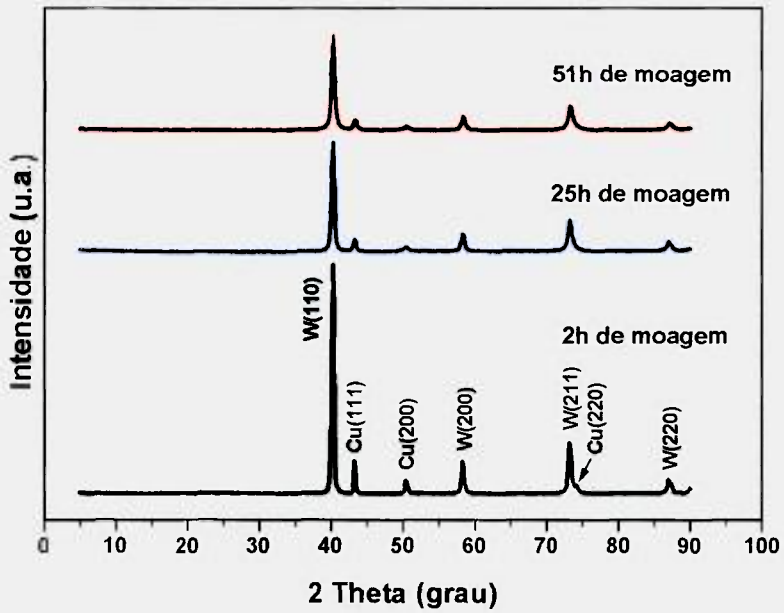


FIGURA 6.20 – Difratogramas de raios-X dos pós W moído a seco sob ar atmosférico em moinho planetário.

A intensa deformação do cobre e o alto refino do tungstênio, causado pelo rigor das colisões das bolas contra as partículas dos pós durante a MAE, produzem diminuição no tamanho dos cristalitos de ambas as fases. Isto é detectado pelo alargamento dos seus picos de difração mostrados na FIG. 6.21.

O tamanho dos cristalitos do tungstênio, calculado pela Eq. (5.1), sofre uma diminuição de 30 % durante as duas primeiras horas de moagem, de forma que seu tamanho alcança aproximadamente 26,5 nm (TAB. 6.1). Com 25 h de moagem, o tamanho dos cristalitos foi diminuído ainda mais (próximo de 40 %) ficando em 21,2 nm. Após 51 h, ele diminui para 17,6 nm, sofrendo uma diminuição de aproximadamente 50 %.

TABELA 6.1 – Tamanho dos cristalitos do W e do Cu (D_W e D_{Cu}) dos pós de W e Cu puro e dos pós W-30%pCu preparados por MAE. O D_W e D_{Cu} foram calculados para os seus picos de DRX $[110]^W$ e $[111]^{Cu}$ de larguras, B_W e B_{Cu}, respectivas (θ_W e θ_{Cu} são ângulos correspondentes aos picos)

Tempo de moagem	θ_W (°)	θ_{Cu} (°)	B_W (°)	B_{Cu} (°)	D_W (nm)	D_{Cu} (nm)
0	20,14	-	0,24	-	35,3	-
0	-	21,58	-	0,19	-	45
2	20,15	20,17	0,32	0,28	26,5	30,2
25	20,10	21,64	0,40	0,56	21,2	15,3
51	20,16	21,60	0,48	0,70	17,6	12,2

A diminuição do tamanho dos cristalitos do cobre é mais intensa. Assim, uma redução de 33 % em relação ao seu tamanho inicial foi verificada após 2 h de moagem. Com o aumento do tempo de moagem para 25 h, o tamanho dos cristalitos sofre uma diminuição de 66 %. Após 51 h, o tamanho dos cristalitos sofre uma diminuição ainda maior (próximo de 73 %), alcançando um tamanho médio de 12,2 nm (TAB. 6.1).

A moagem também produz um deslocamento angular dos picos de difração da matriz de cobre. Esse deslocamento pode ser observado após 2 h de moagem, como mostrado na FIG. 6.21. Diferente dos picos dessa fase, a fase frágil (W) mantém a posição angular dos seus picos de difração.

Os resultados do tamanho dos cristalitos de ambas as fases mostram que a intensidade da MAE produz maior distorção na rede cristalina da fase dúctil (Cu) que na da fase frágil (W), conforme mostrado na TAB. 6.1. No início da moagem (2 h), as colisões das bolas contra as partículas de pó produzem deformação no cobre e fratura no tungstênio. O processo de deformação do cobre exerce aproximadamente o mesmo nível de distorção sofrida pela rede cristalina do tungstênio durante o seu processo de fratura.

À medida que as partículas de tungstênio são incorporadas pelo cobre, as colisões das bolas sobre a matriz de cobre tornam-se mais efetiva. Neste estágio, o processo de deformação se sobrepõe ao processo de fratura devido à ductilidade do cobre. Então, a distorção da rede cristalina do cobre ou o refino dos seus cristalitos é maior que o sofrido pelos cristalitos do tungstênio.

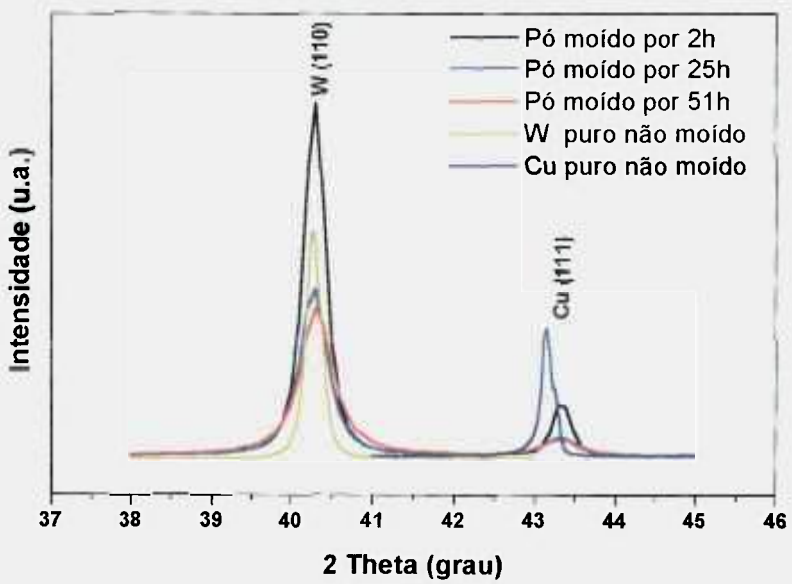


FIGURA 6.21– DRX do pó W moído a seco em moinho planetário mostrando o alargamento do pico de difração das fases de W (110) e Cu (111) puro e desse pó moído durante 2, 25 e 51h.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP

O trabalho a frio endurece a matriz de cobre das partículas compósitas W-Cu, tornando-as quebradiças. A partir daí, o processo de fratura se torna mais efetivo. As partículas compósitas sofrem grande refino e dispersão da fase frágil na matriz de cobre.

A FIG. 6.22 mostra o EDX do pó **W** após a dispersão por 51 h. A presença de impurezas, proveniente do processo de moagem, não foi detectada, mesmo após 51 h de moagem. Os picos de ouro observados no EDX são de origem do material de preparação das amostras para observação da microestrutura através de microscópico eletrônico de varredura.

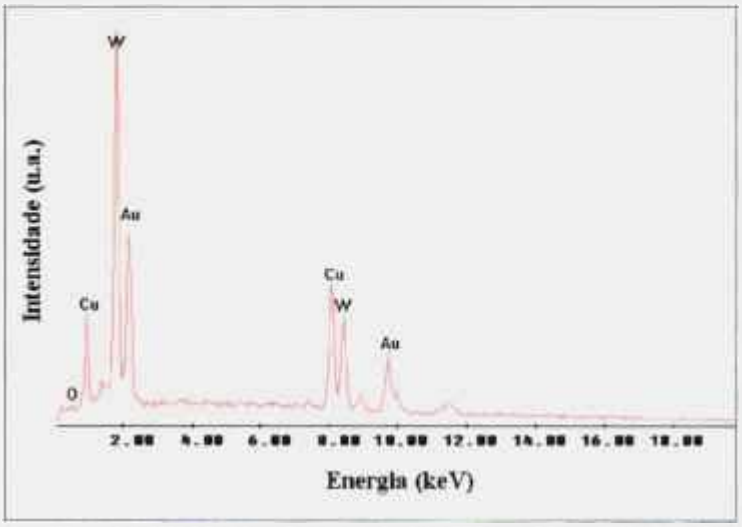


FIGURA 6.22 – Análise de EDX do pó compósito **W** moído a seco sob ar atmosférico em moinho planetário durante 51 h.

A FIG. 6.23 mostra o pó **W** após a dispersão. As partículas de cobre são deformadas e muitas partículas de tungstênio ainda estão livres ou aderidas à superfície das partículas de cobre deformadas (FIG. 6.23 (a)). Com prosseguimento da moagem, as partículas de cobre são deformadas cada vez mais e o número de partículas de tungstênio livres diminui, devido à incorporação de mais e mais partículas de tungstênio pela matriz de cobre com as sucessivas colisões.

Com 25 h de moagem (FIG. 6.23 (b)), todas as partículas de tungstênio foram incorporadas a matriz de cobre. A forma e o tamanho das partículas compósitas mudam durante a moagem. As partículas compósitas apresentam uma forma irregular. Com um maior tempo de moagem (50 h), as partículas compósitas apresentam forma irregular e superfície densa (FIG. 6.23 (c)). Além disso, torna-se impossível visualizar as partículas de tungstênio dentro da matriz de cobre, como mostrado na FIG. 6.23 (d).

A FIG. 6.24 mostra a distribuição granulométrica do pó compósito **W** após a dispersão por 51 h. O pó apresenta um tamanho médio de partículas compósitas W-Cu de 11,14 μm. Esse tamanho de partícula é resultado da aglomeração do pó sobre a parede do recipiente durante a moagem a seco.

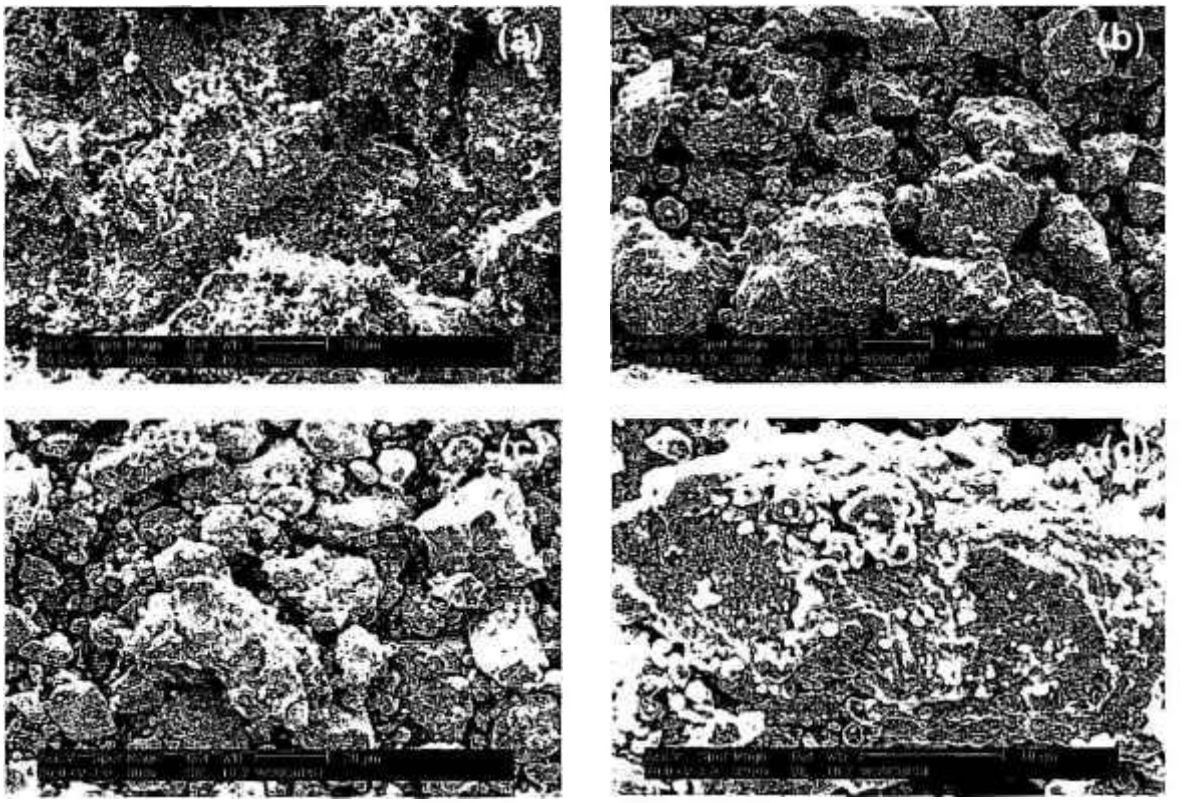


FIGURA 6.23 – Micrografias do pó **W** moído a seco em moinho planetário por: a) 2 h; b) 25 h; c) 51 h e d) detalhe da superfície das partículas do pó moído por 51 h.

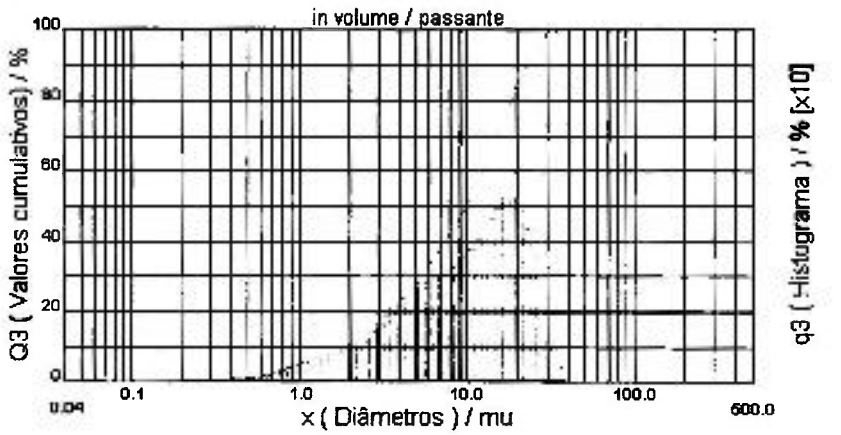


FIGURA 6.24 – Distribuição granulométrica do pó **W** moído a seco em moinho planetário por 51 h. (D_{10} =2,14 μm, D_{50} = 9,81 μm, D_{90} = 22,19 μm e ϕ_m = 11,14 μm).

6.2.1.2 Pó de cobre fino

A FIG. 6.25 mostra as DRX dos pós **Wf** durante a moagem a seco em moinho planetário. Picos das fases tungstênio e cobre são detectados. Isto mostra que os constituintes metálicos (W e Cu) do pó compósito permanecem cristalinos e que eles não formam uma fase amorfa após 51 h de moagem. Apesar disso, o intenso processo de fratura do tungstênio e de deformação da matriz de cobre, causado pela intensidade das colisões entre os corpos de moagem e as partículas de pós, produz refino dos cristalitos de ambas as fases. O alargamento dos seus picos difração confirma a diminuição no tamanho de cristalitos desse pó, como mostrado na FIG. 6.26.

A estrutura cristalina dos pós compósitos W-Cu moídos a seco com ambos pós de cobre fino e grosso apresenta resultados semelhantes, como mostrado nas DRX das FIG. 6.20 e 6.25.

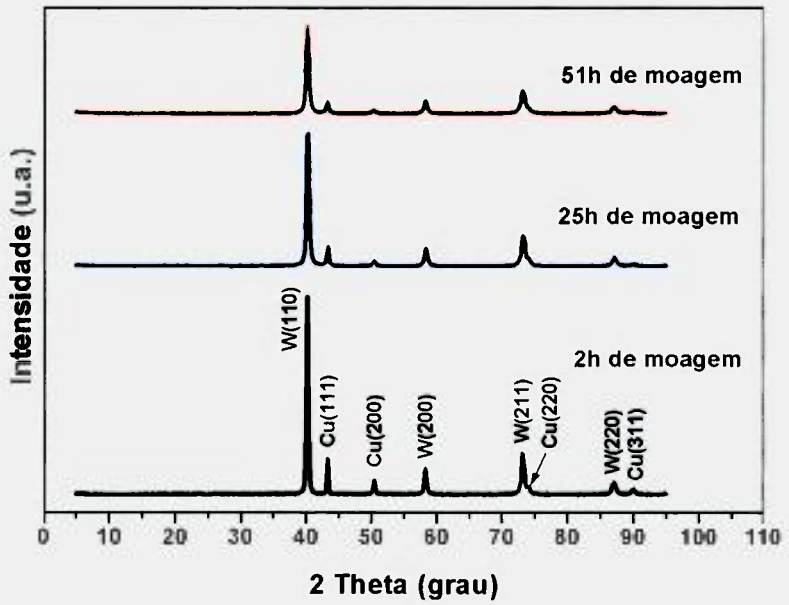


FIGURA 6.25 – Difratogramas de raios-X dos pós **Wf** moídos a seco sob ar atmosférico em moinho planetário.

A distorção da rede cristalina ou o refino das fases tungstênio e cobre pode ser avaliada pelo alargamento dos seus picos de difração mostrado na FIG. 6.26. Os picos de difração de ambas as fases desse pó apresentam características semelhantes aos dos picos de difração do pó **W** moído com pó de cobre grosso (FIG. 6.21). O deslocamento angular dos picos de difração da fase dúctil também é observado quando pó mais fino de cobre é usado (FIG. 6.26).

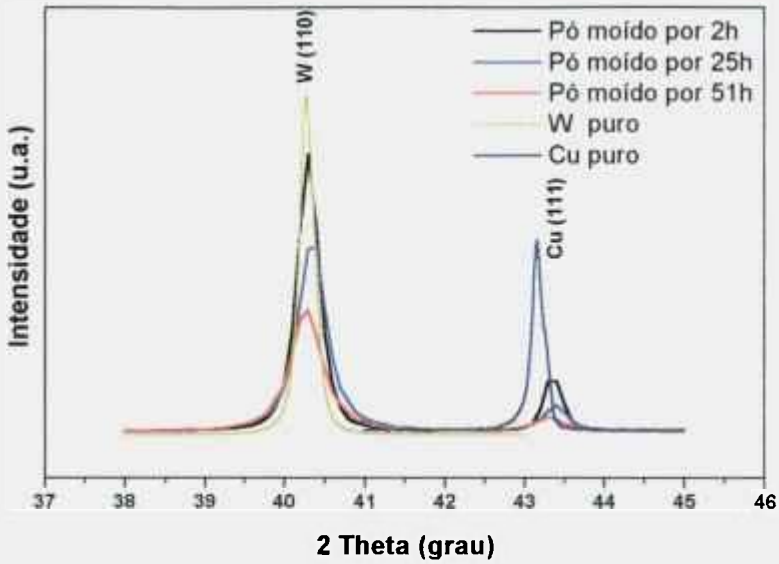


FIGURA 6.26 – DRX do pó **Wf** moído a seco em moinho planetário mostrando o alargamento de um pico de difração das fases W (110) e Cu (111) puro e do pó moído durante 2, 25 e 51h.

O tamanho médio dos cristalitos do tungstênio é praticamente idêntico ao obtido quando se usa pó grosso de cobre para preparar o pó compósito W-Cu, conforme mostrado na TAB. 6.2. O tamanho dos cristalitos da fase cobre também sofre refino superior ao dos cristalitos da fase frágil. Todavia, a diminuição do tamanho dos cristalitos da fase dúctil, obtida pelo pó compósito **Wf** após 25 e 51 h de moagem, é menor que a produzida quando se usa pó grosso de cobre para preparar o pó compósito W-Cu.

O uso do pó de cobre fino para preparar o pó compósito W-Cu por moagem a seco produz partículas compósitas de menor tamanho. Entretanto, o refino dos cristalitos da fase dúctil é maior quando pó de cobre grosso é usado. O mesmo acontece com o refino da fase frágil.

TABELA 6.2 – Tamanho dos cristalitos do W e do Cu (D_W e D_{Cu}) dos pós de W e Cu puro e dos pós W-30%pCu preparados por MAE. O D_W e D_{Cu} foram calculados para os seus picos de DRX $[110]^W$ e $[111]^{Cu}$ de larguras, B_W e B_{Cu}, respectivas (θ_W e θ_{Cu} são ângulos correspondentes aos picos).

Tempo de moagem	θ_W (°)	θ_{Cu} (°)	B_W (°)	B_{Cu} (°)	D_W (nm)	D_{Cu} (nm)
0	20,14	-	0,24	-	35,3	-
0	-	21,58	-	0,19	-	45
2	20,15	21,67	0,32	0,28	26,5	30,5
25	20,15	21,70	0,40	0,41	21,2	20,8
51	20,16	21,60	0,46	0,53	18,3	16,1

A FIG. 6.27 mostra o pó **Wf** após a dispersão. As partículas compósitas W-Cu produzidas são menores e mais rombudas, comparadas às partículas do pó **W** preparado com pó de cobre de maior distribuição granulométrica. Elas possuem grande quantidade de partículas de tungstênio aderidas e incorporadas a matriz de cobre, conforme mostrado na FIG. 6.27 (a). Uma menor quantidade de partículas de tungstênio livre também é observada. A incorporação das partículas de tungstênio pela matriz de cobre parece acontecer mais rápido quando pó mais fino de cobre é usado.

Após 2 h de moagem, o material começa aderir à parede do moinho, produzindo uma aglomeração das partículas do pó. As partículas compósitas formadas são porosas. À medida que a moagem prossegue (FIG. 6.27 (b)), as partículas de tungstênio livres desaparecem devido a sua incorporação pela matriz de cobre e as partículas compósitas se tornam menos porosas.

Com maior tempo de moagem (51 h), um menor tamanho de partícula compósita é obtido (FIG. 6.27 (c)). A forma irregular e a menor porosidade, bem como a superfície das partículas desse pó (FIG. 6.27 (d)) são semelhantes à observada nas partículas compósitas obtidas com pó de cobre grosso, conforme mostrado na FIG. 6.23 (d).

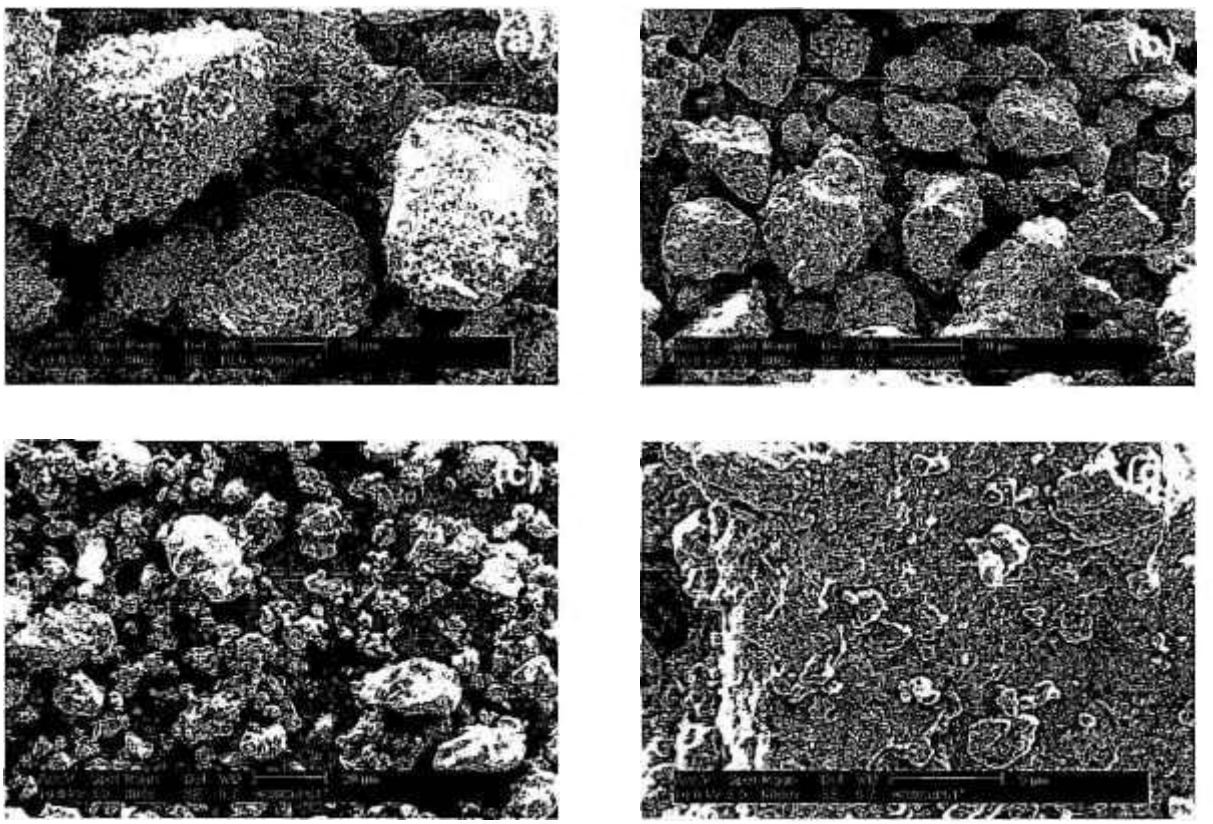


FIGURA 6.27 – Micrografias do pó **W** moído a seco em moinho planetário por: a) 2 h, b) 25 h, c) 51 h e d) detalhe da superfície das partículas do pó moído por 51 h.

A FIG. 6.28 mostra a distribuição granulométrica do pó **Wf** após a dispersão por 51 h. O pó apresenta um tamanho médio de aglomerados de partículas compósitas W-Cu (10,26 μm) pouco menor que o obtido pelas partículas do pó **W** preparado com pó de cobre grosso.

A característica mais importante dos pós W-Cu preparados por MAE é o nível de dispersão e de refino dos seus constituintes. Partículas grandes de pós moídos a seco podem ser facilmente fragmentadas, tornando-se finas para os fins desejados. O tamanho das partículas compósitas ou dos aglomerados dessas partículas após a moagem possui pouca relevância.

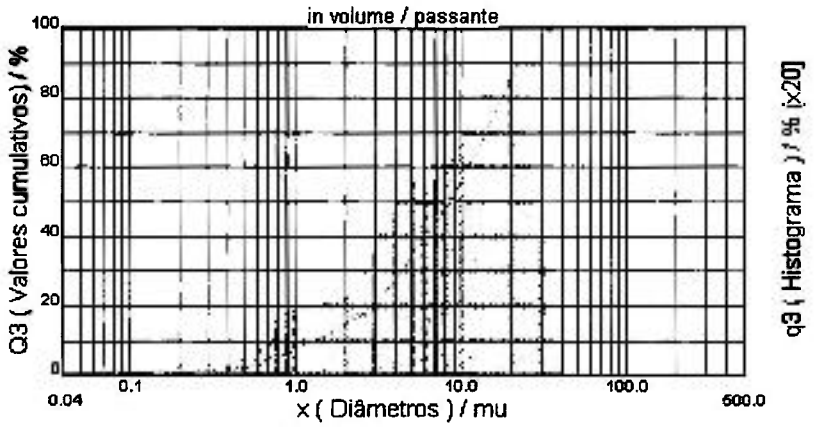


FIGURA 6.28 – Distribuição granulométrica do pó **Wf** moído a seco em moinho planetário por 51 h. (D_{10} =1,29 μm, D_{50} = 8,45 μm, D_{90} = 21,97 μm e ϕ_m = 10,26 μm).

6.2.2 Moagem a úmido dos pós W-30%pCu em moinho planetário

Pós de tungstênio e cobre foram moídos a úmido em moinho planetário para se estudar a influência do ambiente de moagem sobre o processamento desses pós. O pó de tungstênio fino e o pó de cobre grosso foram usados para preparar o pó compósito **Wl** moído a úmido em moinho planetário. Esses pós são os mesmos usados para preparar o pó compósito moído a seco em moinho planetário mostrado no tópico 6.2.1.1 da parte 2 deste capítulo. Os resultados da moagem de alta energia dos pós **Wl** são mostrados e discutidos a seguir.

6.2.2.1 Moagem em meio úmido

A estrutura cristalina dos pós **Wl** moídos com líquido, conforme mostrado na DRX da FIG. 6.29, apresenta características semelhantes a dos pós **W** moídos a seco em moinho

planetário (FIG. 6.20). As fases tungstênio e cobre mantêm sua estrutura cristalina, o refino dos cristalitos de ambos as fases é detectado pelo alargamento dos picos de difração e não houve oxidação desses pós em níveis detectáveis por essa técnica.

A distorção da rede cristalina ou o refino das fases tungstênio e cobre durante a moagem com líquido pode ser avaliada também pelo alargamento dos seus picos de difração mostrados na FIG. 6.30. Os picos de difração de ambas as fases apresentam características semelhantes aos dos pós **W** moídos a seco (FIG. 6.21). Desta forma, os picos de difração da fase frágil permanecem na sua posição angular em quanto os picos da fase dúctil também sofrem deslocamento angular para a direita (FIG. 6.30).

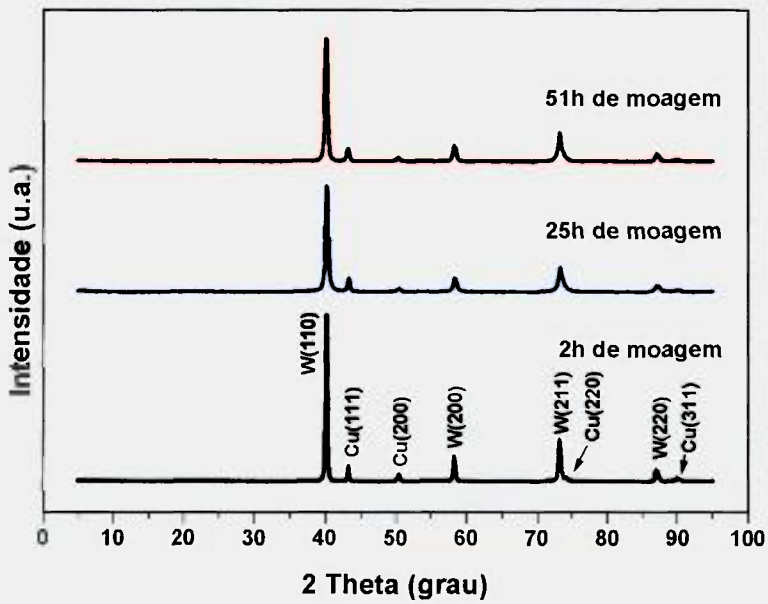


FIGURA 6.29 – Difratogramas de raios X dos pós **WI** moído em meio úmido no moinho planetário.

O tamanho médio dos cristalitos do tungstênio sofre menor refino quando o pó W-Cu é moído com líquido, conforme mostrado na TAB. 6.3. Durante a moagem em meio úmido, o líquido evita a adesão das partículas sobre a parede do recipiente de moagem, mantendo-as em constante movimentação. Isso aumenta o número de colisões das partículas com os corpos de moagem, acelerando a formação das partículas compósitas W-Cu e o seu refino. Por outro lado, ele produz uma redução na energia de impacto das bolas, afetando significantemente o refino das partículas de tungstênio na matriz de cobre. O maior tamanho dos cristalitos de tungstênio do pó **WI** (TAB. 6.3) mostra que o seu refino possui uma marcante dependência do ambiente de moagem.

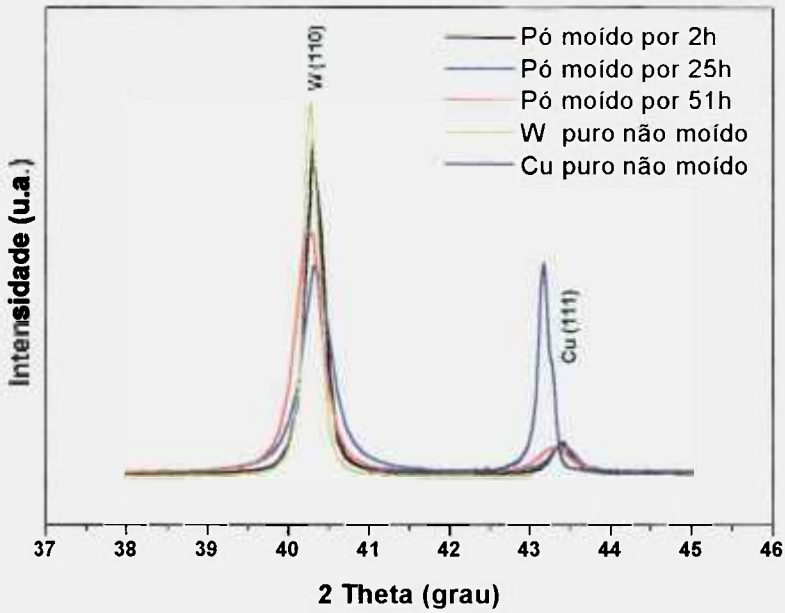


FIGURA 6.30 – DRX do pó **WI** moído em meio úmido no moinho planetário mostrando o alargamento de um pico de difração das fases W (110) e Cu (111) puro e do pó moído durante 2, 25 e 51h.

No início da moagem, a constante movimentação das partículas, produzida pelo líquido de moagem, contribui para o aumento do número de colisões. Isso produz uma maior deformação do cobre e, conseqüentemente, um maior refino dos seus cristalitos. Com o aumento do tempo de moagem, as partículas de cobre incorporam as partículas de tungstênio e se tornam mais rígidas. A menor energia de impacto dos corpos de moagem durante a moagem a úmido diminui a intensidade de deformação da matriz de cobre e, conseqüentemente, o refino dos seus cristalitos. Essa deve ser a razão para a obtenção do maior tamanho dos cristalitos da fase dúctil do pó **WI** após 51 h de moagem.

TABELA 6.3 – Tamanho dos cristalitos do W e do Cu (D_W e D_{Cu}) dos pós de W e Cu puro e dos pós W-30%pCu preparados por MAE. O D_W e D_{Cu} foram calculados para os seus picos de DRX $[110]^W$ e $[111]^{Cu}$ de larguras, B_W e B_{Cu}, respectivas (θ_W e θ_{Cu} são ângulos correspondentes aos picos)

Tempo de moagem	θ_W (°)	θ_{Cu} (°)	B_W (°)	B_{Cu} (°)	D_W (nm)	D_{Cu} (nm)
0	20,14	-	0,24	-	35,3	-
0	-	21,58	-	0,19	-	45
2	20,15	21,70	0,27	0,31	31,3	27,6
25	20,18	21,70	0,40	0,44	21,2	19,4
51	20,12	21,65	0,37	0,48	22,9	17,9

A FIG. 6.31 mostra o pó **WI** após a dispersão. Diferente do pó **W** moído a seco (FIG. 6.23 (a)), partículas em forma de finas plaquetas são formadas após 2 h (FIG. 6.31 (a)). Um número muito grande de partículas de tungstênio livres é visto em torno das plaquetas formadas. No início da moagem, as partículas de cobre sofrem um intenso processo de deformação e soldagem a frio. Durante esse processo, as partículas de tungstênio livres são aderidas e incorporadas a matriz de cobre. Esse processo ocorre mais rápido quando o pó é moído a seco.

Com o prosseguimento da moagem para 25 h (FIG. 6.31 (b)), todas as partículas de tungstênio são incorporadas a matriz de cobre e as partículas compósitas W-Cu obtidas são menores, comparadas às obtidas pela moagem a seco (FIG. 6.23 (b)). Com maior tempo de moagem (51 h), as partículas compósitas se tornam mais finas ainda, como mostrado na FIG. 6.31 (c).

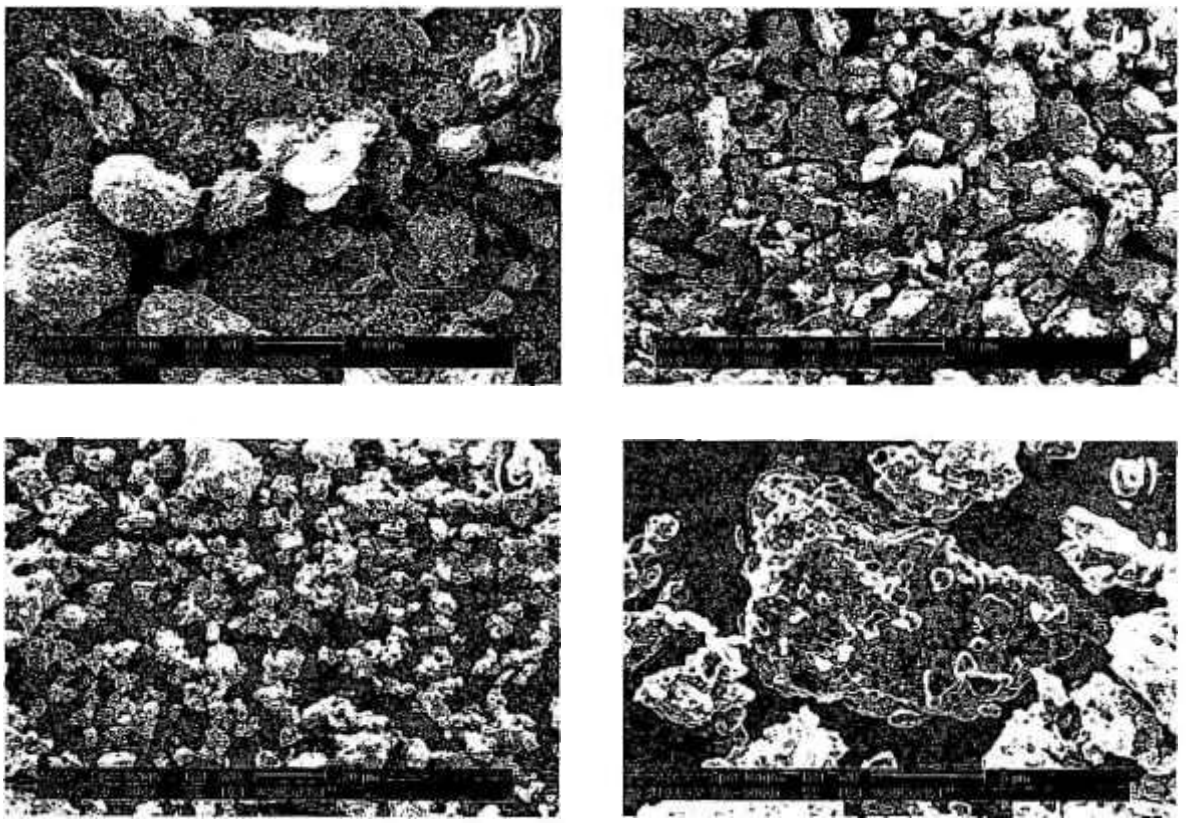


FIGURA 6.31 – Micrografias do pó **WI** moído a úmido em moinho planetário durante: a) 2 h, b) 25 h, c) 51 h e d) detalhe da superfície das partículas do pó moído por 51 h.

A FIG. 6.32 mostra a distribuição granulométrica do pó **WI** após a dispersão durante 51 h. O tamanho médio dos aglomerados de partículas compósitas W-Cu desse pó

é menor (4,71 μm) que o obtido pelo pó moído a seco (11,14 μm). As partículas de tungstênio dentro da matriz de cobre não são mais vistas através do MEV.

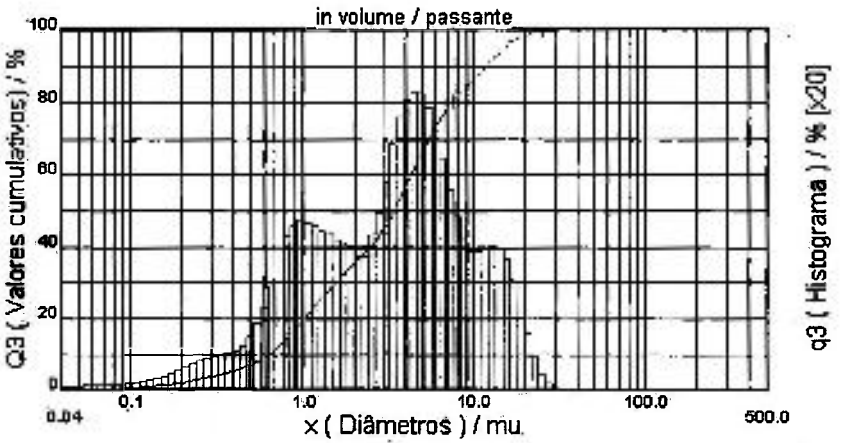


FIGURA 6.32 – Distribuição granulométrica do pó **WI** moído a úmido em moinho planetário por 51 h. (D_{10} =0,64 μm, D_{50} = 3,40 μm, D_{90} = 11,62 μm e ϕ_m = 4,71 μm).

A alta energia de impacto dos corpos de moagem produz deformação, soldagem a frio e fratura das partículas de pó durante a moagem de alta energia. Esses processos produzem distorções na rede cristalina dos pós e dependendo do tempo e da intensidade de moagem o material pode refinar o tamanho dos cristalitos, entrar em solução ou amorfizar. A moagem de alta energia tem sido apresentada como uma técnica capaz de produzir aumento de solubilidade em material com limitada solubilidade, assim como W-Cu[54,77]. Os pós de W-Cu moídos durante 51 h em moinho planetário, tanto em meio úmido como a seco, mantiveram sua estrutura cristalina. O deslocamento dos picos de difração da fase cobre para direita, observado em todos os pós W-Cu moídos, implica no aumento do seu ângulo 2θ. Nesse intervalo de 2θ, o aumento do θ produz crescimento do seno e, conforme a lei de Bragg, à distância interplanar *d* diminui. Essa distância é dada pela Eq. (6.1):

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \tag{6.1}$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação do material usado no difratômetro. À distância interplanar está relacionada com o parâmetro de rede, conforme mostrado na Eq. (6.2):

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{6.2}$$

onde **a** é o parâmetro de rede e (**h**, **k**, **l**) são os índices de Miller do plano de interesse. Essa expressão é válida para todas as redes cúbicas. A diminuição da distância interplanar, verificada no plano (111) do pico de difração do cobre dos pós de W-Cu moídos por 51 h, causa diminuição do parâmetro de rede de 2,094 Å para 2,088 Å. Esse resultado leva a crer que não há dissolução do tungstênio na rede do cobre, pois para que isso fosse confirmado, o parâmetro de rede deveria aumentar, visto que o raio do tungstênio (r_W = 193 pm) é maior que o raio do cobre (r_{Cu} = 145 pm). Assim, a presença do tungstênio na rede do cobre deve produzir um aumento do seu parâmetro de rede, diferente do resultado obtido pelo parâmetro de rede dos pós W-Cu moídos por 51 h.

Apesar dessa simples análise indicar que não há solubilidade do tungstênio na rede do cobre, devemos analisar o que ocorre com a distância interplanar dos planos (111) e (200) dos picos de difração do cobre. Durante a MAE, as colisões das bolas causam defeitos na rede cúbica de face centrada do cobre. Esses defeitos vão se acumulando durante o processo, produzindo uma falha de empilhamento dos planos. Então, o defeito de empilhamento diminui a distância interplanar do plano (111). Quando isso acontece, o pico de difração se desloca para direita, conforme observado nos picos do cobre dos pós moídos por 51 h (FIG. 6.21; 6.26; 6.30).

Como o cobre foi moído com tungstênio, não se pode afirmar que há ou não solubilidade do tungstênio na rede do cobre, visto que a presença de átomos de tungstênio na rede do cobre produz o deslocamento dos seus picos de difração para esquerda. Ele, então, pode ser sobreposto pelo deslocamento produzido pela falha de empilhamento, a qual causa um deslocamento resultante para direita de menor intensidade. Isso mostra que a simples análise do deslocamento dos picos de difração do cobre para direita, ou seja, a obtenção de um menor parâmetro de rede do cobre não significa que não pode haver solubilidade do tungstênio na rede do cobre durante a MAE dos pós W-Cu.

6.3 Parte 3: Decomposição e redução por H_2 dos pós compósitos APT-30%pCu e APT-30%pCuO

Nesta parte, são apresentados e discutidos os resultados referentes à redução por hidrogênio dos pós compósitos processados por diferentes técnicas de dispersão. Os teores de W e Cu em cada pó preparado com APT e Cu ou CuO são calculados considerando a redução total desses óxidos.

6.3.1 Cálculo estequiométrico das quantidades de W e Cu presentes nos pós compósitos após a redução

Para auxiliar o entendimento, o cálculo estequiométrico do APT e do CuO, assim como, das composições dos pós compósitos APT-30%pCu e APT-30%pCuO após a decomposição e redução são apresentados a seguir.

Considerando que a fórmula do APT é $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}].4H_2O$, pode-se encontrar o número de átomos presentes fazendo o somatório dos átomos de todos os elementos, conforme mostrado abaixo.

	N = 10
	W = 12
	O = 46
	H = 50
TOTAL DE ÁTOMOS	**= 118**

Sabe-se que as massas atômicas dos elementos (g/mol) são: N = 12, W = 183,85, O = 16 e H = 1. Então, pode-se encontrar a massa de 1 mol de APT fazendo o somatório da multiplicação da massa de cada elemento pelo número de átomos do respectivo elemento presente na molécula de APT, como mostrado abaixo.

N = 10 . 12,00	= 120 g
W = 12 . 183,85	= 2.206,2 g
O = 46 . 16	= 736 g
H = 50 . 1	= 50 g
TOTAL	**= 3.112,2 g**

Portanto, a massa de 1 mol de APT é igual a 3112,2 g.

Durante o processo de decomposição do APT ocorre uma desintegração da sua molécula e, conseqüentemente, uma eliminação, por volatilização, das moléculas d'água e

da amônia. Após a decomposição, o óxido de tungstênio (WO_3) é a única molécula existente na massa de pó. Como a relação de átomos presentes na molécula do óxido de tungstênio é de 1 átomo de tungstênio para 3 átomos de oxigênio e sabendo que todos os átomos de tungstênio são aproveitados, enquanto somente 36 átomos de oxigênio são aproveitados, a massa de cada elemento e a massa total do óxido é:

W = 12 . 183,85 = 2.206,2 g
O = 36 . 16 = 576,0 g
TOTAL = 2.782,2 g

Quando o óxido de tungstênio (WO_3) é reduzido, os átomos de oxigênio se ligam aos átomos de hidrogênio, sendo eliminados na forma vapor d'água. Após esse processo, a massa restando será formada somente por átomos de tungstênio. Dessa forma, em cada 1 mol de APT há 2.206,2 g de tungstênio. Isto corresponde a 70,89 % da massa do APT inicial.

Para o cálculo da composição de uma mistura com pós de APT-p%Cu, tem-se que:

(100 - pCu)% é o percentual em massa de APT

e como há 70,89 % em peso de W no APT, temos:

(100 – pCu)0,7089 % de massa de tungstênio ou

$$70{,}89 - 0{,}7089\,pCu \tag{6.3}$$

logo, a massa total (W + Cu) é igual a:

(100 – pCu)0,7089 + pCu, ou seja,

$$70{,}89 + 0{,}2911\,pCu \tag{6.4}$$

Sendo assim, o percentual de tungstênio presente no pó compósito APT-30%pCu é dado pela Eq. (6.5):

$$\frac{\left[70{,}89 - (0{,}7089)pCu\right]100}{\left[70{,}89 + 0{,}2911\,pCu\right]} \tag{6.5}$$

Os pós compósitos APT-Cu usados nesse trabalho foram preparados com 30 % em massa de Cu e 70 % em massa de APT. Substituindo o valor do percentual em massa de Cu na Eq. (6.5), encontra-se a quantidade do percentual em massa de W presente no pó APT-30%pCu após a redução total do APT. Portanto, o pó compósito W-Cu obtido após a decomposição e redução APT-30%pCu deve conter 37,68 % em massa de Cu e 62,32 % em massa de W.

A massa da molécula do óxido de cobre (CuO) é calculada da mesma forma da molécula do APT, de forma que a massa de 1 mol de CuO é igual a:

O = 1 . 16	= 16 g
Cu = 1 . 63,546	= 63,546 g
TOTAL	**= 79,546 g**

Assim, a massa de 1 mol de CuO é igual a 79,546 g.

Quando o óxido de cobre (CuO) é reduzido, os átomos de oxigênio reagem com o hidrogênio formando vapor d'água. Ao termino desse processo restam apenas átomos de cobre. Dessa forma, em cada 1 mol de CuO há 63,546 g de cobre. Isto corresponde a 79,89 % da massa do CuO inicial.

Para calcular a composição de uma mistura com pós de APT-p%CuO, tem-se que:

0,7989pCu é o percentual de Cu presente no CuO e

(100 - pCu)% é o percentual em massa de APT

e como há 70,89 % em peso de W no APT, temos:

(100 – pCu)0,7089 % de massa de tungstênio ou

$$70{,}89 - 0{,}7089\,pCu \qquad (6.6)$$

logo, a massa total (W + Cu) é igual a:

0,7989pCu + (100 – pCu)0,7089, ou seja,

$$70{,}89 + 0{,}09\,pCu \tag{6.7}$$

Então, o percentual de tungstênio presente no pó compósito APT-30%pCuO é dado pela Eq. (6.8):

$$\frac{[0{,}7089(100 - pCu)]100}{70{,}89 + 0{,}09\,pCu} \tag{6.8}$$

O percentual de cobre presente no pó compósito APT-30%pCuO também pode ser calculado diretamente pela Eq. (6.9):

$$\frac{[0{,}7989\,pCu]100}{70{,}89 + 0{,}09\,pCu} \tag{6.9}$$

Os pós compósitos APT-CuO usados nesse trabalho foram preparados com 30 % em massa de CuO e 70 % em massa de APT. Substituindo o valor do percentual em massa de CuO na Eq. (6.8), encontra-se a quantidade percentual em massa de W presente no pó APT-30%pCuO após sua redução total. Portanto, o pó compósito W-Cu obtido após a redução do pó compósito APT-30%pCuO deve conter 32,57 % em massa de Cu e 67,43 % em massa de W.

A TAB. 6.4 mostra o percentual de perda de massa durante a decomposição e redução do pó de APT e durante a redução do óxido de cobre (CuO), admitindo que a molécula do pó de APT possui a formula $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}].4H_2O$. Esses resultados servem como uma ferramenta para auxiliar a identificação das fases presentes nos pós compósitos APT-30%pCu e APT-30%pCuO durante a redução por H_2.

TABELA 6.4 – Perda de massa durante a decomposição e redução do APT puro e sobre a composição de 70 % em massa de APT e, também, durante a redução do CuO puro e sobre a composição de 30 % em massa de CuO.

Pós	**Perda de massa (%)**	**Perda de massa para 70%APT e 30%Cu ou CuO (%)**
APT – W	29,11	20,38
APT - WO_3	10,60	7,42
CuO - Cu	20,11	6,03

A TAB. 6.5 mostra os percentuais dos constituintes (W e Cu) presentes nos pós compósitos W-Cu obtidos após a decomposição da água e da amônia e a redução por

hidrogênio dos pós compósitos APT-30%pCu e APT-30%pCuO. Esses valores percentuais dos constituintes são os valores teóricos das composições preparadas com os respectivos pós neste trabalho.

TABELA 6.5 – Composição teórica dos pós compósitos APT-30%pCu e APT-30%pCuO após a decomposição e redução por H_2.

Pós	W (%p)	Cu (%p)
APT30%pCu	62,32	37,68
APT30%pCuO	67,43	32,57

6.3.2 Análise química dos pós compósitos APT-30%pCu e APT-30%pCuO após o processamento de moagem e redução por hidrogênio

Análise química de fluorescência de raios X foi efetuada nos pós compósitos com intuito de averiguar se há presença de impurezas advindas do processo de moagem.

A TAB. 6.6 mostra o percentual de impurezas presentes nos pós compósitos W-Cu obtidos pela redução por H_2 dos pós compósitos APT-30%pCu e APT-30%pCuO. Esses pós foram processados em moinho de bolas convencional e em moinho planetário.

TABELA 6.6 – Espectrometria de fluorescência de raios X (WDXRF) dos pós compósitos APT-30%pCu e APT-30%pCuO moído por 122 horas e reduzidos por H_2 a 800°C durante 30 min.

Pós	Co (%)	P (%)	Fe (%)	Mo (%)	Al (%)
APT30CuB122R	0,02	0,03	0,05	0,03	-
APT30CuPl122R	-	0,04	0,04	0,04	-
APT30CuOP122R	-	0,03	0,04	0,04	0,02

Uma pequena quantidade de impurezas é observada nos pós compósitos W-Cu mostrados na TAB. 6.6. A presença dessas impurezas está relacionada aos pós iniciais de APT e de cobre. Eles possuem percentuais relativos aos observados nesses pós, conforme mostrado nas TAB. 4.1, 4.3 e 4.4 do capítulo 4.

A presença de cobalto, em forma de impureza, no pó compósito W-Cu preparado em moinho de bolas convencional indica que houve contaminação do pó com esse elemento durante o processo de moagem. A sua presença não foi detectada nos pós iniciais de APT e cobre e como os corpos de moagem são feitos de WC-Co, ela advêm do seu desgaste durante a moagem.

6.3.3 Análise termogravimétrica (TG) dos pós durante a redução por H_2

Para ajudar a explicar como ocorre a decomposição e a redução do APT através da análise termogravimétrica, a perda de massa teórica foi calculada para as 5 fases que surgem durante esse processo até obtenção do tungstênio. A TAB. 6.7 mostra a perda de massa e as referidas fases que surgem durante a decomposição e redução por H_2 do pó com 70 % em massa de APT e 30 % em massa de Cu.

As fases aparecem na seqüência de perda de massa do APT (TAB. 6.7), embora durante o processo de decomposição e redução duas ou mais fases possam coexistir num determinado tempo e a uma dada temperatura.

TABELA 6.7 – Relação entre as perdas de massa teórica e a fase obtida durante a decomposição e redução por H_2 do pó compósito APT-30%pCu.

Pó	PMT para 70%APT (%)	Fases formadas
APT30%pCu	7,42	WO_3 + Cu
"	7,86	$WO_{2,9}$ + Cu
"	8,61	$WO_{2,72}$ + Cu
"	11,74	WO_2 + Cu
"	20,38	W + Cu

PMT para 70%APT = perda de massa teórica calculada para 70 % de massa de APT.

6.3.3.1 Pó compósito APT-30%pCu moído em moinho de bolas convencional

A curva termogravimétrica, mostrada na FIG. 6.33, apresenta uma perda de massa de aproximadamente 20,7 %, o que é condizente com o valor de perda de massa teórico (20,38 %). Observa-se que após 830 °C o processo de perda de massa é encerrado, indicando que toda fase APT foi decomposta e reduzida para fase tungstênio. Entre 80 °C e 215 °C (ponto 1 e 2) ocorre uma perda de massa relacionada à evaporação de parte da água presente no APT. Após 215 °C, inicia uma nova perda de massa que vai até aproximadamente 300 °C (entre os pontos 2 e 3). Essa perda está relacionada à eliminação, por volatilização, de parte da amônia (NH4).

O intervalo entre os pontos 3 e 4 (entre 300 °C e 350 °C) mostram uma perda de massa que pode ser devido à eliminação total da água e da amônia e ao surgimento das fases $WO_{2.9}$ e $WO_{2.72}$, conforme a relação entre perda de massa e a fase presente durante a decomposição e redução do APT mostrada na TAB. 6.7. Resultados[125,126] de análise termogravimétrica da decomposição do APT ao ar mostram que a eliminação total do NH_4 ocorre em temperatura próxima de 450 °C. Então, é esperado que resíduos de NH_4 possam permanecer e que mais de duas fases possam coexistir nessa faixa de temperatura.

O intervalo entre 350 °C e aproximadamente 575 °C (entre os pontos 4 e 5) apresenta uma lenta perda de massa que se deve à eliminação dos últimos resíduos do NH_4 e a transformação de parte da fase WO_3 nas fases $WO_{2,9}$ e $WO_{2,72}$ ou na fase WO_2. Nessa faixa de temperatura, essas fases podem coexistir.

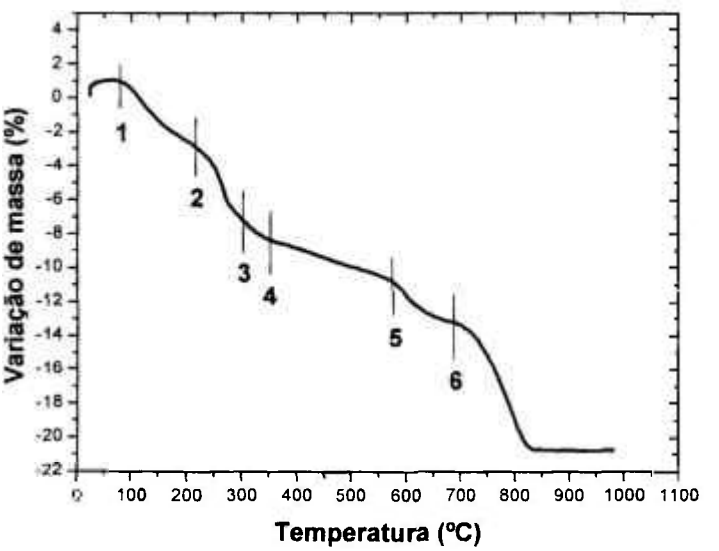


FIGURA 6.33 – Curva de variação de massa do pó **B** aquecido sob atmosfera de uma mistura gasosa de 50%H_2+50%Ar e uma taxa de 10 °C/min.

Uma rápida e significante perda de massa é observada entre 575 °C e 690 °C (entre os pontos 5 e 6). Ela é causa pela redução total da fase WO_3 para formar a fase WO_2. Levando em conta a perda de massa teórica (TAB. 6.7), a fase W pode coexistir, juntamente com a fase WO_2. A partir de 690 °C (ponto 6), toda fase WO_2 é reduzida a fase W. Esse processo ocorre até a temperatura alcançar 830 °C (FIG. 6.33), quando toda fase presente no pó é formada por W.

A curva da taxa de variação de massa, mostrada na FIG. 6.34, apresenta 5 picos que estão relacionados à decomposição da água e da amônia e a mudança das fases dos óxidos de tungstênio durante a sua redução. O primeiro pico ocorre próximo de 120 °C (ponto 1) e está relacionado à perda de massa pela eliminação de grande parte da água de constituição da molécula do APT. Segundo Lunk, 1985[127], quando o APT é decomposto ao ar, essa perda de massa é responsável pela eliminação de duas moléculas de água do APT, de forma que ele adquire a seguinte composição $[(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}]2H_2O$.

Um intenso pico é observado a 260 °C (ponto 2). Ele está relacionado à perda de massa devido à volatilização de grande parte da amônia presente no APT. O ponto 3 (aproximadamente 306 °C) mostra um pico de pequena intensidade. Ele pode ser entendido

como eliminação dos últimos resíduos de água e amônia ou como redução de algumas moléculas de WO_3 para $WO_{2.9}$ ou $WO_{2,72}$, conforme comparação entre perda de massa e fase obtida durante a decomposição e redução do APT (TAB. 6.7).

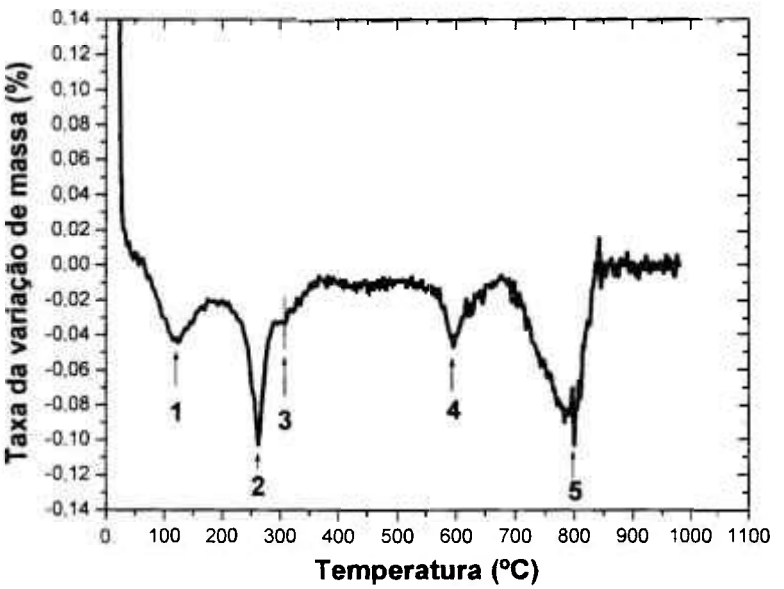


FIGURA 6.34 – Curva da taxa de variação de massa do pó **B** aquecido sob atmosfera de uma mistura de 50%H_2+50%Ar e uma taxa de 10 °C/min.

Próximo de 594 °C (ponto 4), o quarto pico mostra o aumento da velocidade de perda de massa produzida pela decomposição de toda água e amônia restante e pela redução de toda fase WO_3 para a fase WO_2. Algumas moléculas de fase WO_2 podem ser reduzidas para fase W nessa temperatura. O pico 5 (795 °C) mostra a máxima velocidade de perda de massa produzida pela redução das duas moléculas de oxigênio presente na fase WO_2 para forma à fase W.

6.3.3.2 Pó compósito APT-30%pCuO moído em moinho planetário

A curva termogravimétrica, mostrada na FIG. 6.35, apresenta uma perda de massa de aproximadamente 26,34 %, o que é condizente com o valor de perda de massa teórico (26,41 %). Observa-se que após 870 °C o processo de perda de massa é encerrado, indicando que toda fase APT foi decomposta e reduzida para a fase tungstênio e que a fase CuO foi reduzido para fase cobre metálico. A curva de TG (FIG. 6.35) do pó de APT com CuO apresenta características semelhantes à curva de TG (FIG. 6.33) do pó de APT com Cu. Assim, os intervalos de perda de massa (FIG. 6.35) devidos à decomposição da água e da amônia e os intervalos relacionados à formação das fases de óxidos de tungstênio durante a redução desses óxidos acontecem praticamente nas mesmas temperaturas.

Uma significante perda de massa devido à evaporação de parte da água constituinte da molécula do APT é observada entre 80 °C e 220 °C (entre os pontos 1 e 2). À medida que a temperatura é aumentada para aproximadamente 360 °C (ponto 3), uma intensa perda de massa é detectada na curva TG (FIG. 6.35). Essa perda se deve à volatilização de uma grande parte da amônia presente na molécula do APT e a redução de todo ou de quase todo óxido de cobre, conforme analogia feita entre a seqüência de perda de massa e a fase presente durante a decomposição e redução do pó de APT com CuO. Como algumas fases ($WO_{2.9}$ ou $WO_{2,72}$) aparecem e desaparecem rapidamente ou a fase WO_3 é reduzida diretamente para a fase WO_2[128] e várias fases podem coexistir a uma certa temperatura durante a redução do óxido de tungstênio, essa perda de massa também pode ser devido à redução de algumas moléculas de WO_3 para formar a fase $WO_{2.9}$.

Uma pequena e lenta perda de massa ocorre entre 360 °C e 560 °C (entre os pontos 3 e 4). Ela se deve à decomposição por volatilização da água e amônia e a redução de moléculas de WO_3 para $WO_{2.9}$, $WO_{2.72}$ ou WO_2. O óxido de cobre remanescente também deve ser reduzido logo no início desse intervalo de temperatura.

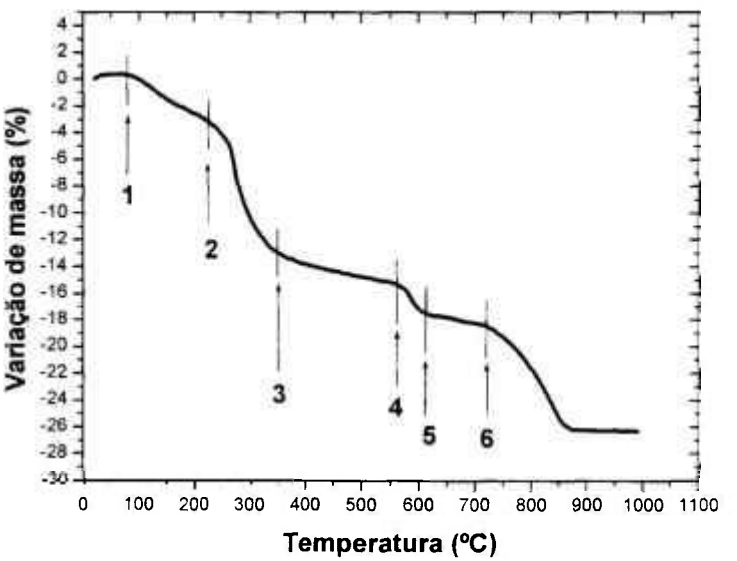


FIGURA 6.35 – Curva da variação de massa do pó **O** aquecido sob atmosfera de uma mistura de 50%H_2+50%Ar e uma taxa de 10°C/min.

No intervalo de temperatura entre 560 °C e 615 °C (entre os pontos 4 e 5), uma rápida perda de massa é produzida pela volatilização dos últimos resíduos de água e amônia e pela redução de quase toda fase WO_3 ou $WO_{2.72}$ para a fase WO_2. Quando a temperatura é aumentada para 720 °C (ponto 6), uma pequena perda de massa é observa.

Ela está relacionada à redução de toda fase $WO_{2.72}$ para a fase WO_2. A partir dessa temperatura toda fase WO_2 é reduzida para tungstênio até a temperatura atingir 870 °C.

A curva da taxa de variação de massa, mostrada na FIG. 6.36, apresenta 4 picos que estão relacionados à eliminação da água e da amônia, durante a decomposição, e a mudança das fases dos óxidos de tungstênio, durante a sua redução. O primeiro pico ocorre próximo de 129 °C (ponto 1) e está relacionado à perda de massa pela decomposição de grande parte da água de constituição da molécula do APT. O segundo pico (ponto 2) mostra a velocidade de perda de massa devido à eliminação, por volatilização, de grande parte da amônia e do óxido de cobre, bem como da redução de algumas moléculas de WO_3 para $WO_{2.9}$.

O terceiro pico (ponto 3), que é detectado a 585 °C, está relacionado à velocidade de perda de massa pela decomposição de toda água e amônia remanescente e pela redução de toda fase WO_3 ou $WO_{2.72}$ para a fase WO_2. Um último pico (ponto 4) da velocidade de perda de massa, que está relacionado à redução da fase WO_2 para a fase tungstênio metálico, é detectado a 840 °C.

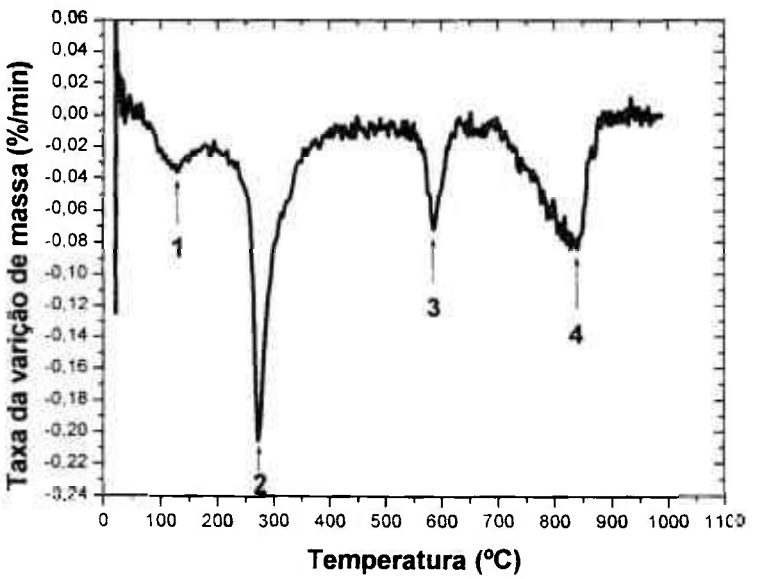


FIGURA 6.36 – Curva da taxa de variação de massa do pó **O** aquecido sob atmosfera de uma mistura de 50%H_2+50%Ar e uma taxa de 10°C/min.

6.3.4 Evolução do processo de decomposição e redução por H_2 do pó compósito B moído a seco em moinho de bolas convencional

Para confirmar se as fases existentes em cada intervalo de temperatura do TG estão de acordo com a relação de perda de massa teórica, amostras de um pó compósito APT-30Cu moído a seco em moinho de bolas convencional foram aquecidas em varias

temperaturas sob atmosfera de H_2 e taxa de 10°C/min. Em seguida, sua estrutura cristalina e sua morfologia foram analisadas, conforme mostrado e discutido a seguir.

6.3.4.1 Decomposição e redução em 213 °C

A FIG. 6.37 mostra a DRX do pó compósito **BR1** aquecido a 213 °C durante 5 min sob atmosfera de hidrogênio. Comparando-a com a DRX do pó moído (FIG 6.3 (f)) constata-se que não houve alteração na estrutura cristalina do pó após o aquecimento. Nenhuma mudança de fase é observada devido à redução do óxido de tungstênio, pois a fase APT continua amorfa. Conforme observado no TG (FIG. 6.34), a perda de massa detectada nesse pó confirma que apenas parte da água de constituição da molécula do APT é eliminada. O resultado está de acordo com as referências[125-127].

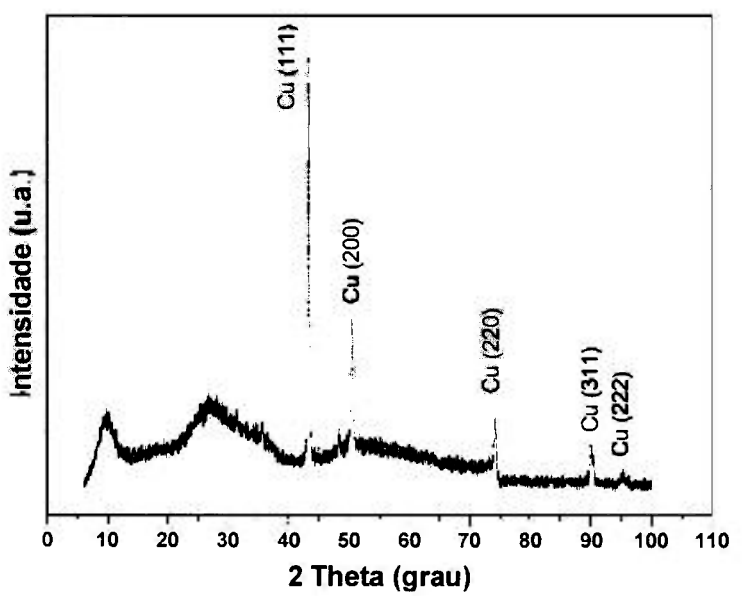


FIGURA 6.37 – DRX do pó **BR1** aquecido a 213 °C por 5 min sob atmosfera de H_2 e taxa de 10°C/min.

A FIG. 6.38 mostra o pó compósito **BR1** aquecido a 213 °C durante 5 min sob atmosfera de H_2. Assim como a estrutura cristalina, a morfologia das partículas também permanece inalterada ou sua mudança não foi suficiente para ser perceptível. A FIG. 6.38 (a) mostra grandes aglomerados de partículas, onde em muitas delas o núcleo é constituído por concentrados de cobre (FIG. 6.38 (b)). Como esperado, o processo de dispersão em moinho de bolas convencional não é capaz de homogeneizar os constituintes (APT e Cu) do pó. Logo, a dispersão da fase W na matriz de cobre após a redução desse pó é pobre.

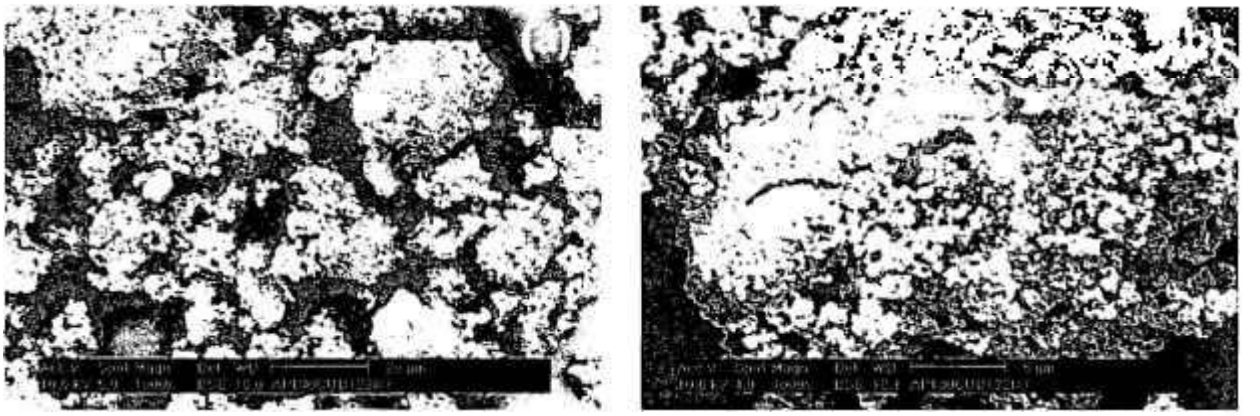


FIGURA 6.38 – Micrografias do pó **BR1** aquecido a 213 °C por 5 min sob atmosfera de H_2 mostrando: (a) a forma das partículas e (b) detalhe de um concentrado de Cu com partículas APT-Cu.

6.3.4.2 Decomposição e redução em 337 °C

A FIG. 6.39 mostra a DRX do pó compósito **BR2** aquecido a 337 °C durante 5 min sob atmosfera de H_2. A essa temperatura, observa-se uma significante alteração na estrutura cristalina desse pó. A fase amorfa do APT começa a recristalizar, de forma que picos de difração da fase WO_3 são detectados. Esse resultado concorda com as fases encontradas no TG (FIG. 6.33) de acordo com a perda de massa teórica. Ele também é condizente com os resultados de KIM et al., (2001)[41] e KIM et al., (2001)[118].

Uma grande parte da água e da amônia presente na molécula do APT foi decomposta até essa temperatura. Entretanto, a água e a amônia ainda permanecem ligadas ao WO_3, formando as respectivas moléculas $WO_30{,}5H_2O$ e $(NH_4)_{0.33}WO_3$, conforme identificas pelas fichas dos arquivos JCPDS.

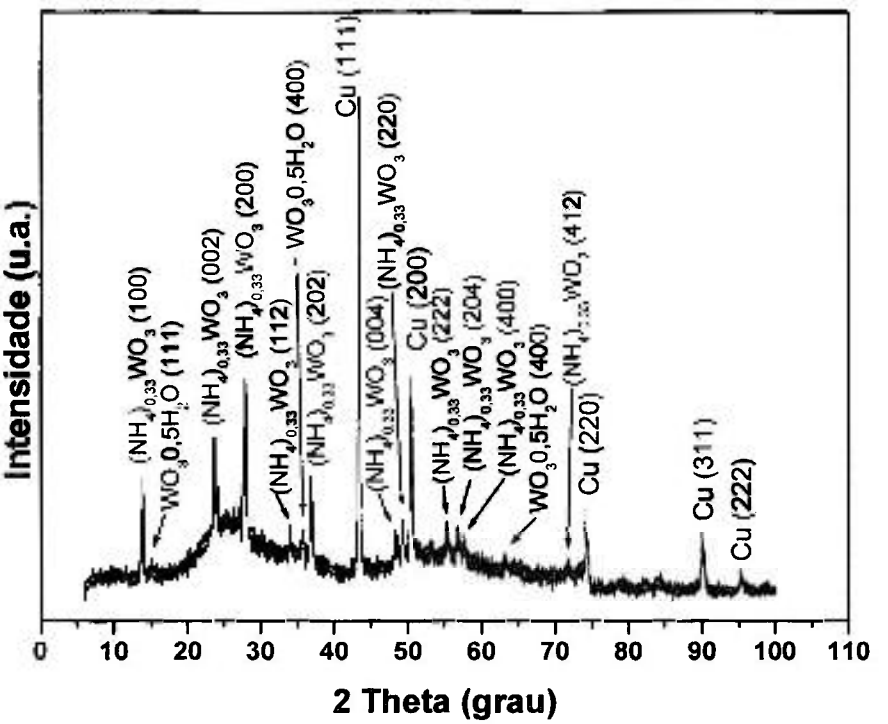


FIGURA 6.39 – DRX do pó **BR2** aquecido a 337 °C por 5 min sob atmosfera de H_2 e taxa de 10°C/min..

A FIG. 6.40 mostra o pó compósito **BR2** aquecido a 337 °C durante 5 min em atmosfera de H_2. Observa-se que as partículas mudam a sua forma. Partículas constituídas por um núcleo de cobre e recobertas por partículas APT começam a expor o cobre. A exposição do cobre é causada pela desagregação das partículas de óxido de tungstênio da superfície desses concentrados de cobre (FIG. 6.40 (b)). Isto está relacionado com a saída da água e da amônia durante a decomposição do APT. A eliminação da água e da amônia em forma de vapor produz contração e fissuras no APT, as quais podem trincar o material que está junto na mistura.

Observa-se também que esse tipo de partícula aparece minoritariamente entre as demais partículas, visto que a grande maioria das partículas é formada por aglomerados de pequenas partículas de WO_3 com cobre (FIG. 6.40 (a)).

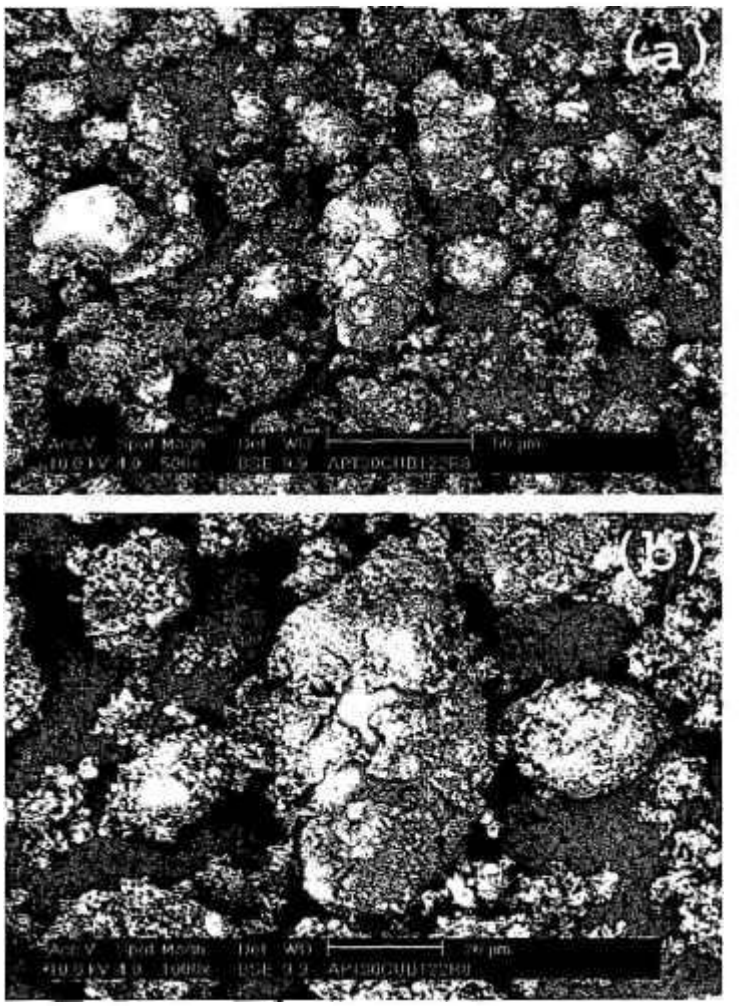


FIGURA 6.40 – Micrografias do pó **BR2** aquecido a 337 °C por 5 min sob atmosfera de H_2 mostrando (a) a forma das partículas e (b) detalhe de um concentrado de Cu recoberto por partículas WO_3-Cu ou de WO_3.

6.3.4.3 Decomposição e redução em 550 °C

A FIG. 6.41 mostra a DRX do pó **BR3** aquecido a 550 °C durante 5 min sob atmosfera de hidrogênio. A essa temperatura, os picos de difração da fase WO_3 se tornam menos intensos. Moléculas de água e de amônia ainda estão presentes ao pó associadas à fase WO_3. Evidência da existência de picos de difração da fase WO_2 e da fase W na DRX desse pó sugere que essas fases podem coexistir a essa temperatura. Isto indica que as alterações sofridas pela estrutura cristalina desse pó se devem ao início do processo de redução do óxido de tungstênio por H_2.

As fases $WO_{2,9}$ e $WO_{2,72}$ que antecedem a fase WO_2 durante a redução da fase WO_3 não foram encontradas nesse pó, conforme mostra a DRX da FIG. 6.41. Talvez, porque elas são fases muito instáveis que aparecem e desaparecem rapidamente ou porque a fase WO_3 foi reduzida diretamente para a fase WO_2 sem passar por elas. Como o pó foi

colocado no forno e sofreu o aquecimento até a temperatura de 550 °C durante 5 min e depois foi resfriado até a temperatura ambiente em atmosfera de H_2, essas fases podem ter surgido e desaparecido durante o aquecimento e resfriamento do pó. O processo de redução do óxido de tungstênio por H_2 continua ativo durante o resfriamento e esse tempo pode ter sido suficiente para reduzir essas fases e obter a fase WO_2, caso ela coexista a essa temperatura.

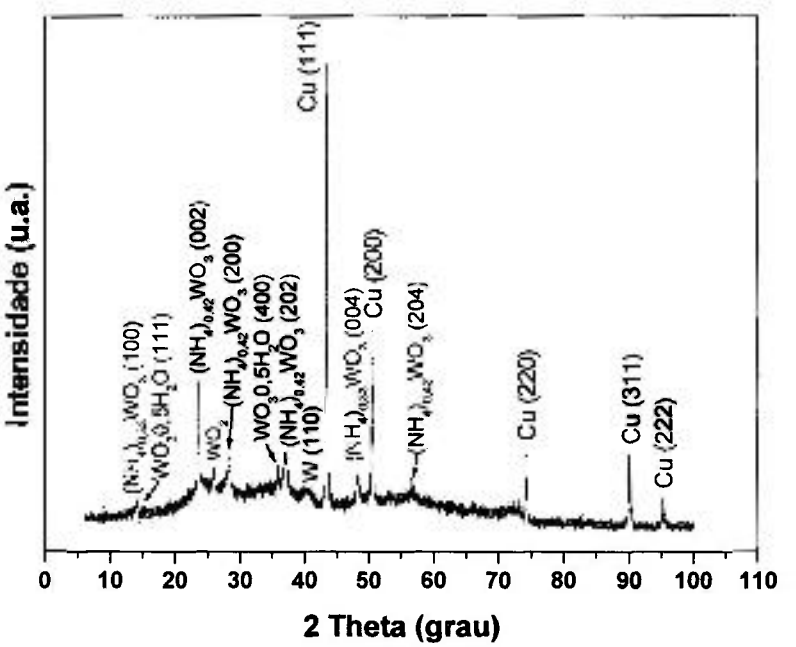


FIGURA 6.41 – DRX do pó **BR3** aquecido a 550 °C por 5 min sob atmosfera de H_2 e taxa de 10°C/min.

A FIG. 6.42 mostra o pó **BR3** aquecido a 550 °C em atmosfera de H_2. Observa-se mudança na forma dessas partículas, quando comparadas com as partículas mostradas anteriormente. Partículas com grande concentração de cobre continuam sendo observadas, mas, como visto anteriormente, não corresponde a maioria das partículas (FIG. 6.42 (a)).

Partículas de cobre deformadas que eram recobertas por partículas de APT, agora são cobertas por uma mistura de partículas de WO_3 e WO_2 com cobre, cada vez mais descontínua (FIG. 6.42 (b)). Essas partículas de óxidos de tungstênio com cobre estão mais finamente granuladas, de forma que é possível observar com maior distinção os finos grãos de óxido de tungstênio (FIG. 6.42 (c)).

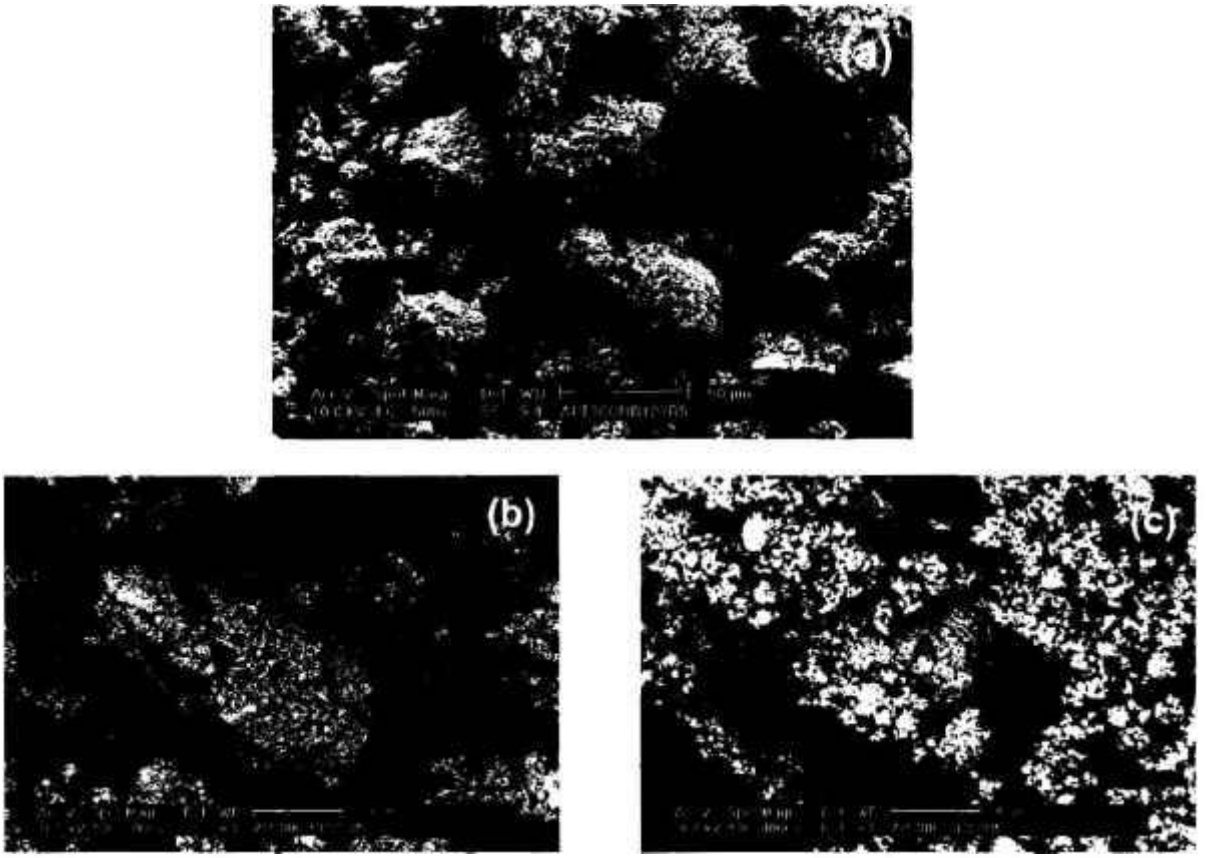


FIGURA 6.42 – Micrografias do pó **BR3** aquecido a 550 °C por 5 min sob atmosfera de H_2 mostrando: (a) a forma das partículas; (b) e (c) detalhe dos concentrados de Cu cobertos com partículas de WO_3-Cu ou WO_2-Cu.

A FIG. 6.43 mostra a análise de EDX efetuada sobre a região cinza **A** e a região clara **B** das partículas do pó (FIG. 6.42 (c)). A análise de EDX constata que a região cinza é constituída por cobre (FIG. 6.43 (a)) e a região clara é composta por grande fração de tungstênio com menor fração de cobre (FIG. 6.43 (b)).

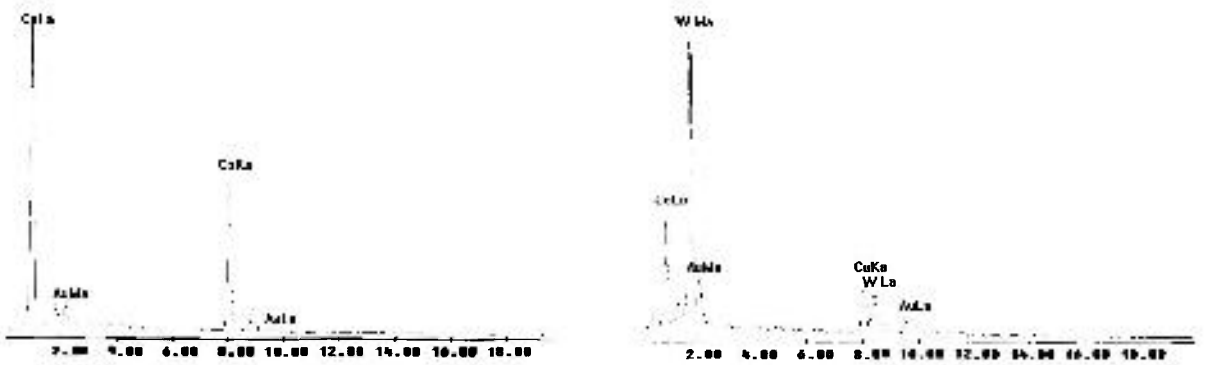


FIGURA 6.43 – Análise de EDX do pó **BR3** efetuada sobre: (a) a região cinza **A**; e (b) a região clara **B** das partículas do pó mostrado na FIG. 6.42 (c).

6.3.4.4 Decomposição e redução em 570 °C

A FIG. 6.44 mostra a DRX do pó **BR4** aquecido a 570 °C por zero minuto sob isoterma e atmosfera de hidrogênio. Conforme visto nessa figura, os picos de difração da fase WO_3 associados à água e a amônia ainda são detectados, mas sua intensidade foi reduzida significantemente. A permanência da molécula da água e da amônia até essa temperatura confirma que o pico 4 da velocidade de perda de massa do TG (FIG. 6.34) se deve, de fato, à eliminação dos últimos resíduos de água e de amônia e a redução da fase WO_3 para a fase WO_2.

Picos de difração da fase W também são detectados na DRX (FIG. 6.44), mostrando que o processo de redução de mais de uma fase pode ocorre concomitantemente. A presença da fase W nesse pó pode ser devido à continuação da sua redução durante o resfriamento.

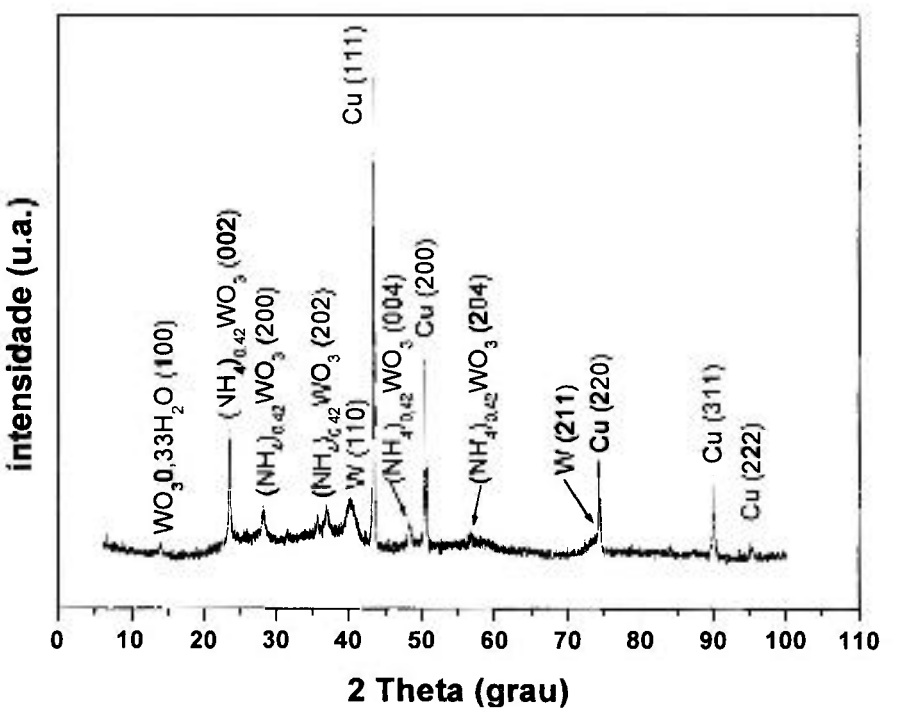


FIGURA 6.44– DRX do pó **BR4** aquecido a 570 °C por zero minuto sob isoterma e atmosfera de H_2 e taxa de 10°C/min.

6.3.4.5 Decomposição e redução em 700 °C

A FIG. 6.45 mostra a DRX do pó **BR5** aquecido a 700 °C durante 5 min sob atmosfera de hidrogênio. A essa temperatura, observa-se que todos os picos de óxidos de tungstênio são da fase WO_2 e que intensos picos da fase W coexiste. O processo de redução do óxido de tungstênio por H_2 se encontra no estágio mais avançado. A partir

desse instante, a fase WO_2 perde os dois átomos de oxigênio, por redução, para se transformar na fase W metálico. A rapidez com que isso ocorre depende das variáveis tempo, temperatura, fluxo de H_2, espessura da camada de pó e razão de pressão parcial. Esse resultado concorda com o da análise das fases desse pó discutidas no TG (FIG. 6.34) para essa temperatura.

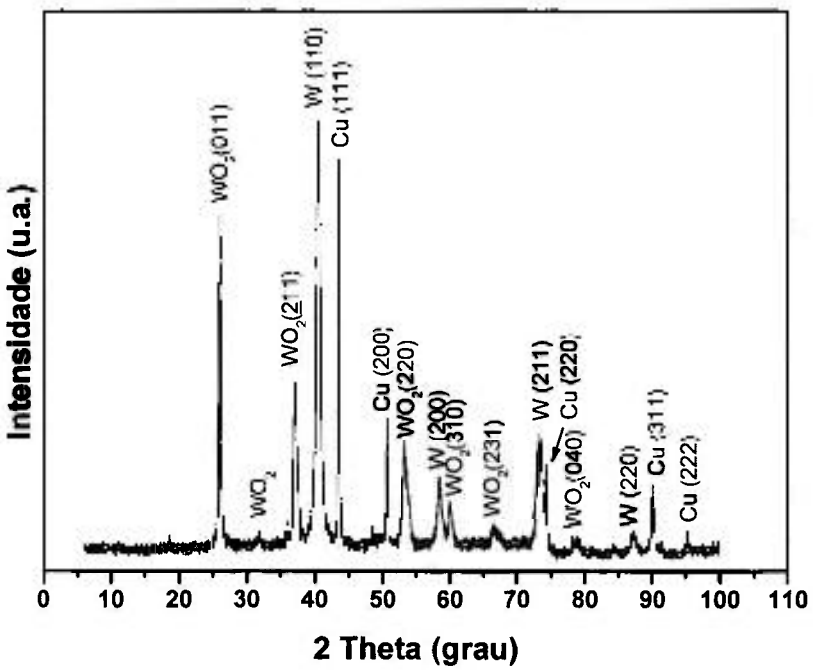


FIGURA 6.45 – DRX do pó **BR5** aquecido a 700 °C por 5 min sob atmosfera de H_2 e taxa de 10°C/min.

A FIG. 6.46 mostra o pó **BR5** aquecido a 700 °C em atmosfera de H_2. Observa-se a presença das partículas de cobre deformadas e recobertas por partículas de óxido de tungstênio (FIG. 6.46 (a)). Nessas condições de redução, essa camada é constituída pelas fases WO_2 e W metálico, conforme mostrado na DRX da FIG. 6.45.

Percebe-se também que as partículas constituídas por WO_2 estão ficando cada vez mais finas e soltas, apresentando características muito semelhantes as das partículas de tungstênio metálico (FIG. 6.46 (b)).

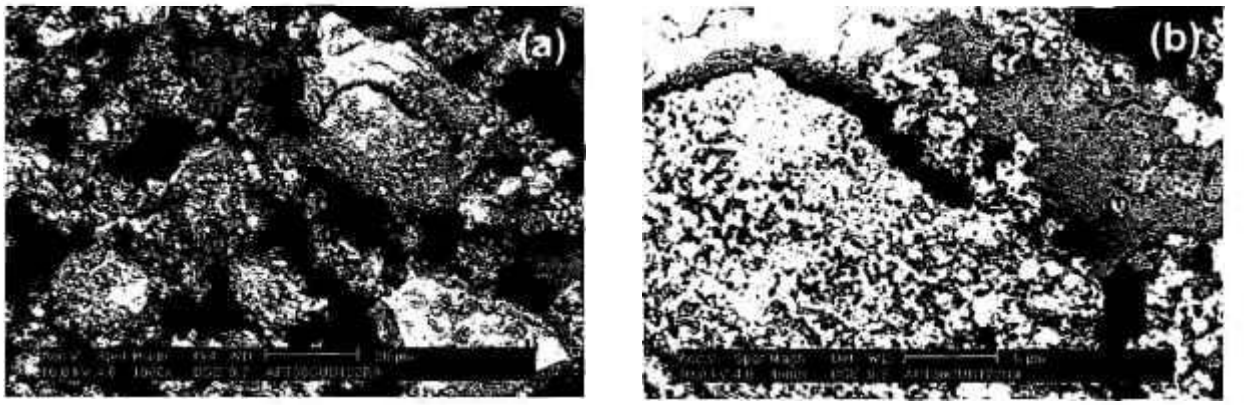


FIGURA 6.46 – Micrografias do pó **BR5** aquecido a 700 °C por 5 min sob atmosfera de H_2 mostrando: (a) a forma dos aglomerados de partículas; e (b) detalhe de uma grande concentração de Cu com partículas de WO_2-Cu.

6.3.4.6 Decomposição e redução em 785 °C

A FIG. 6.47 mostra a DRX do pó **BR6** aquecido a 785 °C durante 10 min sob atmosfera de hidrogênio. Como visto nessa figura, os picos de difração da fase WO_2 começam a diminuir de intensidade e a desaparecerem. Por outro lado, os picos de difração da fase W aumentam de intensidade, de forma que a maior parte do material é constituída pela fase W. O processo de redução do óxido de tungstênio por H_2 se encontra no estágio final.

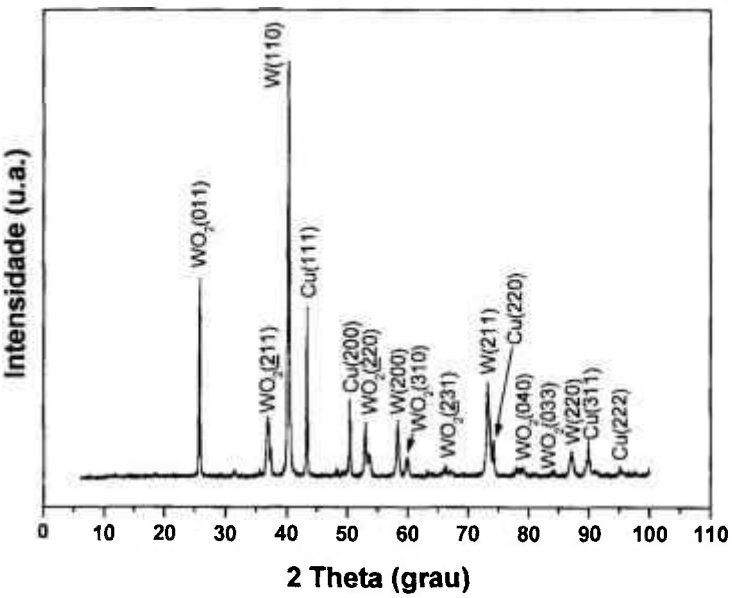


FIGURA 6.47 – DRX do pó **BR6** aquecido a 785 °C por 10 min sob atmosfera de H_2 e taxa de 10°C/min.

6.3.4.7 Decomposição e redução em 800 °C

A FIG. 6.48 mostra a DRX do pó **BR7** aquecido a 800 °C durante 30 min sob atmosfera de hidrogênio. A essa temperatura, apenas os picos das fases W e Cu são observados, mostrando que o processo de redução do óxido de tungstênio por H_2 foi encerrado e que todo pó compósito é composto pelas fases W e Cu.

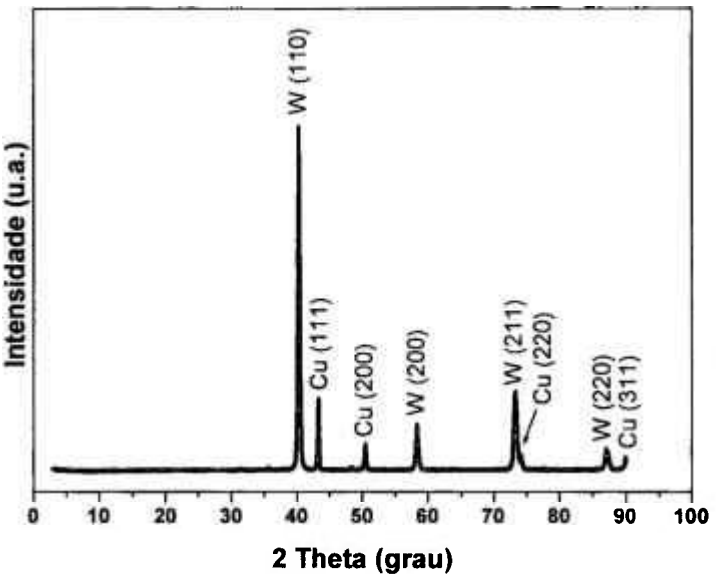


FIGURA 6.48– DRX do pó **BR7** aquecido a 800 °C por 30 min sob atmosfera de H_2 e taxa de 10°C/min.

A FIG. 6.49 mostra o pó **BR7** aquecido a 800 °C em atmosfera de H_2. Partículas de cobre deformado e recoberto com partículas de tungstênio são observadas (FIG. 6.49 (a)). Apesar da existência dessas partículas, a grande maioria das partículas é formada por aglomerados de partículas de tungstênio finamente dispersas na matriz de cobre. Isto mostra que a moagem a seco e em moinho de baixa energia apresenta menor eficácia no refino e na dispersão das fases constituintes desses pós compósitos.

As partículas de tungstênio continuam ligadas com cobre e formam grandes aglomerados de partículas compósitas W-Cu (FIG. 6.49 (b-c)). As partículas compósitas obtidas são muito finas, assim como as partículas de tungstênio dentro delas, de forma que o tamanho dessas partículas é inferior – 400 μm, conforme mostrado na FIG. 6.49 (c).

A FIG. 6.50 mostra a distribuição granulométrica do pó **BR7**. O tamanho de partícula desse pó sofre uma diminuição após a redução. Como ele é formado por aglomerados de partículas, o tamanho médio de aglomerados de partícula do pó apenas moído (FIG. 6.4) diminuiu de 4,84 μm para 3,14 μm após sua redução por hidrogênio. Isto ocorre porque a grande maioria das partículas desse pó compósito é formada por

aglomerados de pequenas partículas compósitas que ao se desprenderem causam diminuição da distribuição granulométrica.

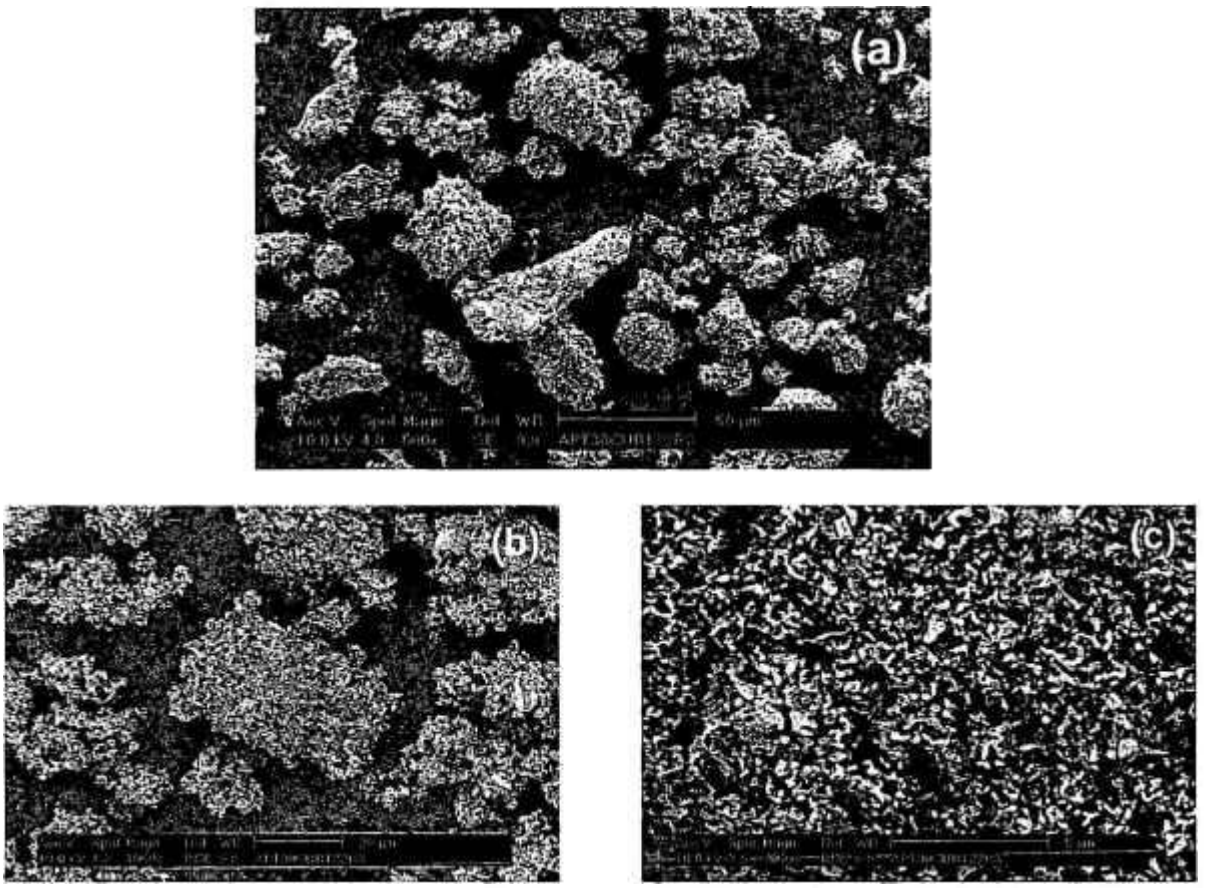


FIGURA 6.49 – Micrografias do pó **BR7** aquecido a 800 °C por 30 min sob atmosfera de H_2 mostrando: (a) e (b) a forma dos aglomerados de partículas; e (c) detalhe das partículas compósitas W-Cu dentro dos aglomerados.

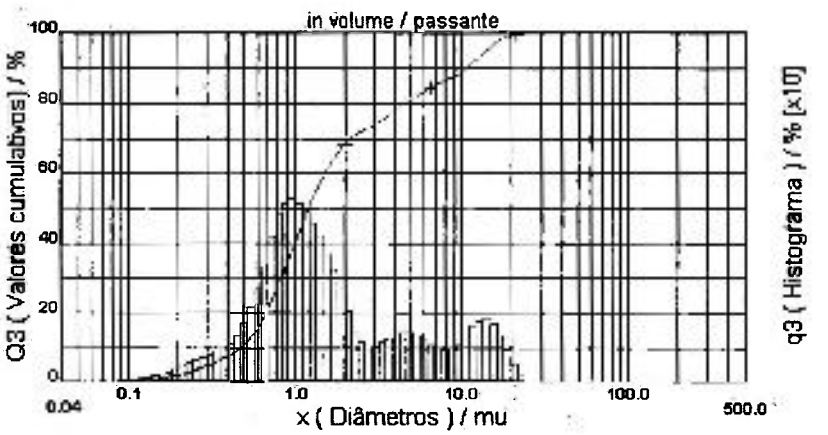


FIGURA 6.50 – Distribuição granulométrica do pó **BR7** reduzido a 800°C por 30 min sob atmosfera de H_2. (D_{10} = 0,47 μm, D_{50} = 1,22 μm, D_{90} = 10,46 μm e dm = 3,14 μm).

6.3.5 Pó MR processado por mistura mecânica

A FIG. 6.51 mostra a DRX do pó **MR1** aquecido a 800 °C durante 30 min sob atmosfera de hidrogênio. Como visto nessa figura, apenas picos de difração das fases W e Cu são observados. Isto mostra que nessas condições de tempo e temperatura o processo de redução do óxido de tungstênio por H_2 foi encerrado e que todo pó compósito é composto pelas fases W e Cu.

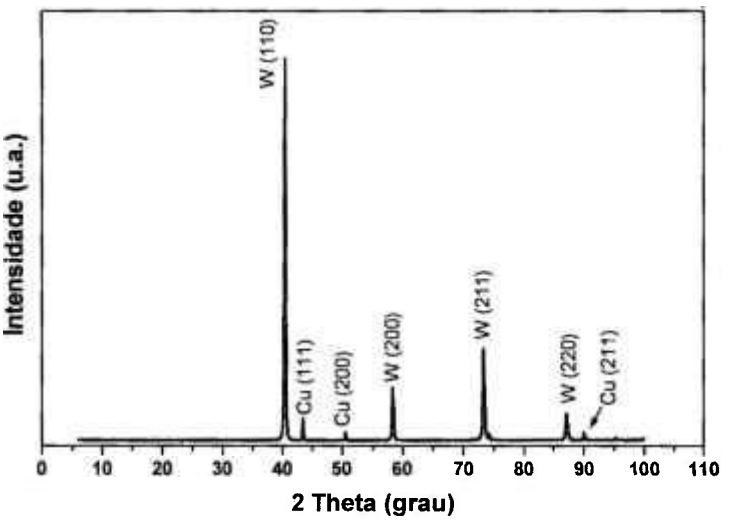


FIGURA 6.51 – DRX do pó **MR1** aquecido a 800 °C por 30 min sob atmosfera de H_2 e taxa de 10°C/min.

A FIG. 6.52 mostra o pó MR1 aquecido a 800°C por 30 min sob atmosfera de H_2. O pó foi completamente reduzido, conforme mostra a DRX da FIG. 6.51. As partículas de tungstênio formadas estão aglomeradas em forma de paralelogramo e esses aglomerados se mantêm com a forma das partículas de APT originária (FIG. 6.52 (a)). Elas estão heterogeneamente distribuídas, juntamente com as partículas de cobre, e nenhuma interação há entre os dois constituintes. Essa é uma característica típica dos pós processados por mistura mecânica. As partículas de tungstênio possuem tamanho muito pequeno, conforme mostrado na FIG. 6.52 (b).

A FIG. 6.53 mostra a distribuição granulométrica do pó **MR1**. A distribuição granulométrica desse pó é alterada significantemente após a redução. O tamanho médio de partícula do pó antes da redução é diminuído de 38 μm para algo em torno de 2,8 μm após a sua redução. Isso ocorre porque o tamanho das partículas de tungstênio é muito pequeno e os seus contato são fracos após a decomposição e redução do APT. Então, um simples processo de mistura feito antes da medida granulométrica desintegra as partículas de

tungstênio dos seus aglomerados de partículas (FIG. 6.52 (a)), produzindo uma diminuição na distribuição de tamanho de partículas desse pó.



FIGURA 6.52 – Micrografias do pó **MR1** aquecido a 800 °C por 30 min sob atmosfera de H_2 mostrando: a) a forma dos aglomerados de partículas; e b) detalhe as partículas de W.

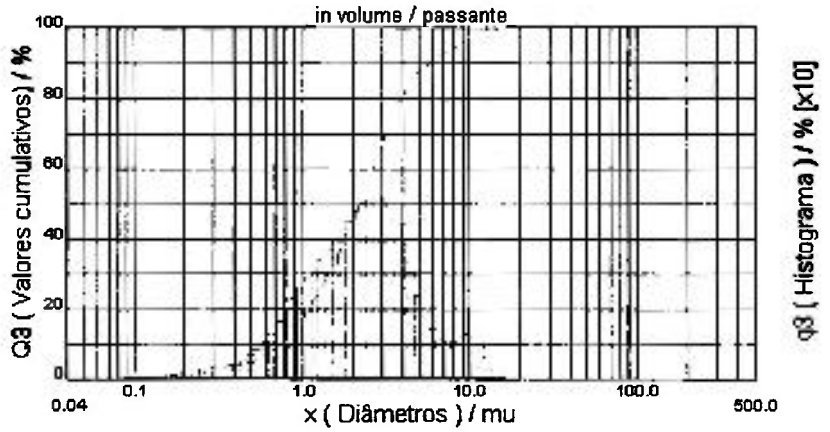


FIGURA 6.53 – Distribuição granulométrica do pó **MR1** aquecido a 800°C por 30 min sob atmosfera de H_2. (D_{10} = 0,73 μm, D_{50} = 2,17 μm, D_{90} = 5,66 μm e dm = 2,82 μm).

6.3.6 Pó compósito PI moído em moinho planetário

A FIG. 6.54 mostra a DRX do pó **PIR1** aquecido a 785 °C durante 10 min sob atmosfera de hidrogênio. Como visto nessa figura, alguns picos de difração da fase WO_2 de pequena intensidade estão presentes na estrutura cristalina do material. Os picos de difração da fase W possuem grande intensidade, mostrando que quase todo material é constituído pela fase W e que o processo de redução do óxido de tungstênio por H_2 encontra-se no seu estágio final.

Comparando a estrutura cristalina desse pó (FIG. 6.54) com a do pó **BR6** (FIG. 6.47) decomposto e reduzido nas mesmas condições, mas moído em moinho de baixa

energia, percebe-se que a redução do seu óxido de tungstênio ocorre mais cedo. A moagem de alta energia produz maior refino e dispersão das partículas. Como quanto menor o tamanho das partículas mais reativas elas são, os pós compósitos APT-Cu com menor tamanho de partículas reduz o óxido de tungstênio mais rápido.

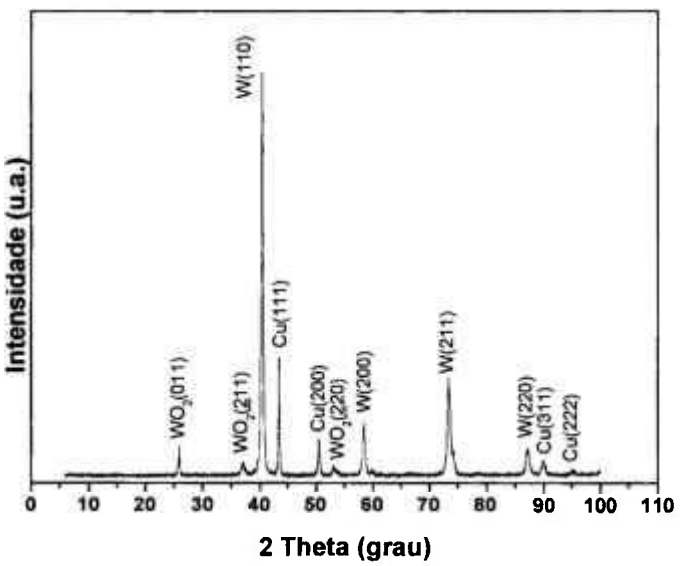


FIGURA 6.54 – DRX do pó **PIR1** aquecido a 785 °C por 10 min sob atmosfera de H_2 e taxa de 10°C/min..

A FIG. 6.55 mostra a DRX do pó **PIR2** aquecido a 800 °C durante 30 min sob atmosfera de hidrogênio. Somente picos de difração das fases W e Cu são observados nessas condições de redução. Todo processo de redução do óxido de tungstênio por H_2 foi encerrado e pó obtido é constituído das fases W e Cu.

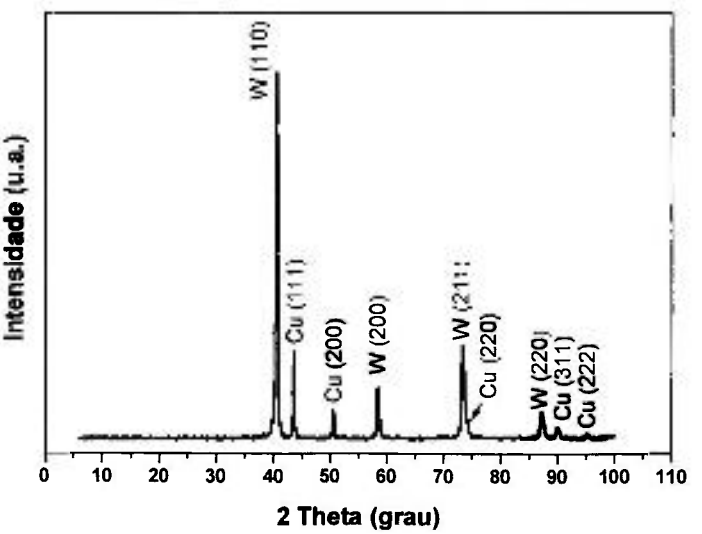


FIGURA 6.55 – DRX do pó **PIR2** aquecido a 800 °C por 30 min sob atmosfera de H_2 e taxa de 10°C/min..

A FIG. 6.56 mostra o pó **PIR2** aquecido a 800 °C por 30 min sob atmosfera de H_2. Os aglomerados de partículas desse pó são diferentes dos observados no pó apenas moído (FIG. 6.8 (f)). As pequenas partículas de tungstênio com cobre (FIG. 6.56 (b)) também são diferentes das observadas no pó **BR7** mostrado na FIG. 6.49 (c). Elas estão completamente envolvidas por cobre.

Partículas de cobre deformadas ou partículas com grande concentração de cobre não são observadas, conforme mostrado na FIG. 6.56 (a). Sendo assim, todos os aglomerados são formados por partículas de tungstênio finamente dispersadas na matriz de cobre (FIG. 6.56 (b)). Isto mostra que a moagem de alta energia realizada com líquido produz alto refino e dispersão da fase APT, de forma que a fase W esteja bem fina e dispersa na matriz de cobre após a redução.

As partículas compósitas obtidas são mais finas que as obtidas pela redução do pó compósito processado em moinho de bolas convencional (FIG. 6.49 (c)) e o seu tamanho de partícula está na faixa submicrométrica, como mostrado na FIG. 6.56 (b).

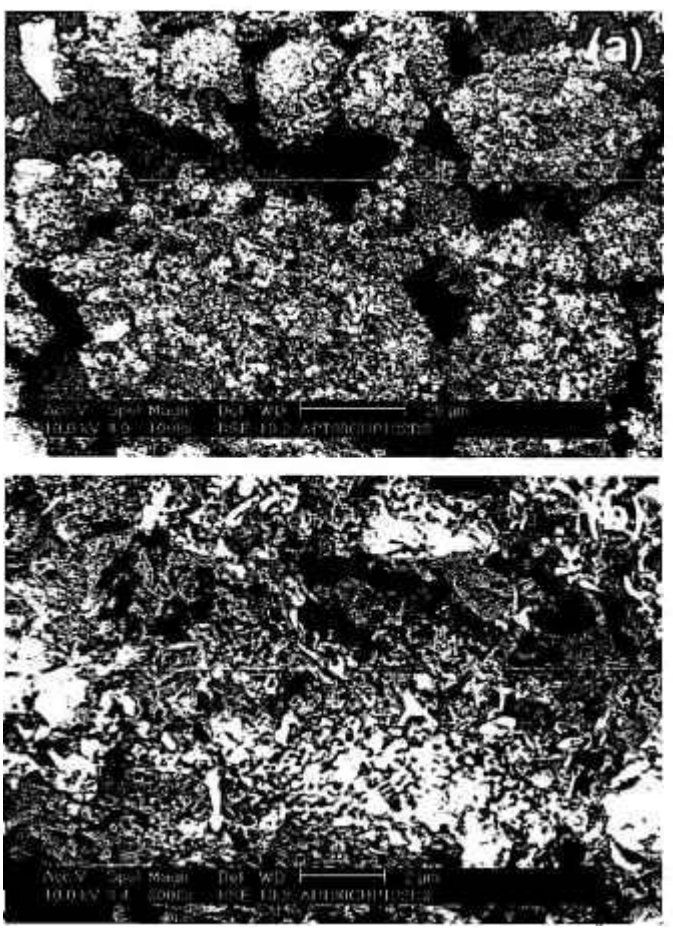


FIGURA 6.56 – Micrografias do pó **PIR2** aquecido a 800 °C por 30 min sob atmosfera de H_2 mostrando: a) a forma dos aglomerados de partículas; e b) detalhe das partículas compósitas W-Cu.

A FIG. 6.57 mostra a distribuição granulométrica do pó **PlR2**. Como mostrado nessa figura, o processo de redução produz uma alteração na granulometria desse pó. O tamanho médio de aglomerados de partícula desse pó apenas moído (FIG. 6.9) diminuiu de 5,07 μm para 2,76 μm após sua redução por hidrogênio. Isto ocorre porque os aglomerados de partículas são formados por pequenas partículas compósitas W-Cu que são desintegradas facilmente.

Essas partículas possuem contatos de baixa resistência que podem se desfazer durante um simples processo de mistura. Como o tamanho das partículas compósitas é pequeno, a desintegração dos aglomerados dessas partículas faz com que o pó apresente uma menor distribuição de tamanho de partícula.

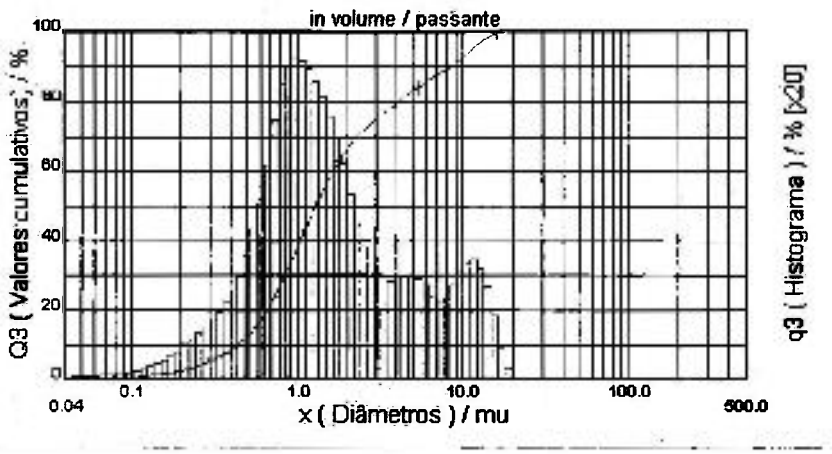


FIGURA 6.57 – Distribuição de granulométrica do pó **PlR2** aquecido a 800 °C por 30 min sob atmosfera de H_2. (D_{10} = 0,44 μm, D_{50} = 1,28 μm, D_{90} = 8,38 μm e dm = 2,76 μm).

6.3.7 Pó compósito Ol moído a úmido em moinho planetário

A FIG. 6.58 mostra a DRX do pó **OlR1** aquecido a 800 °C durante 30 min sob atmosfera de hidrogênio. Como mostrado nessa figura, somente picos de difração das fases W e Cu são observados após esse tempo e temperatura de redução. Todo processo de redução por H_2 dos óxidos de tungstênio e cobre foi encerrado e pó compósito obtido é composto pelas fases W e Cu.

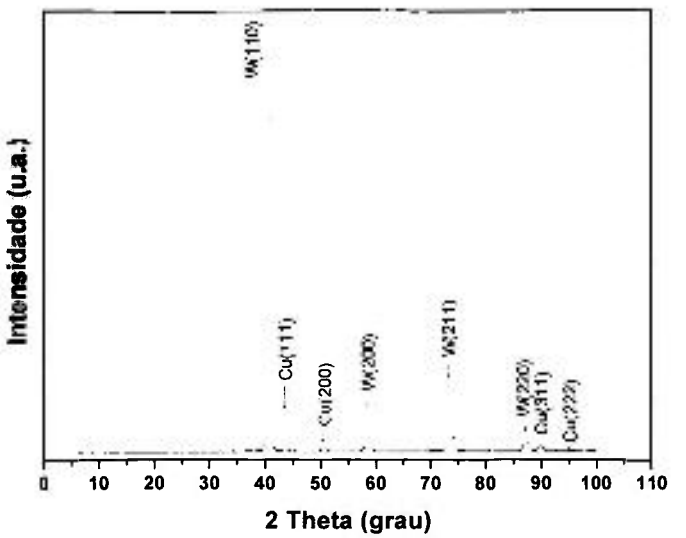


FIGURA 6.58 – DRX do pó **OIR1** aquecido a 800 °C por 30 min sob atmosfera de H_2 e taxa de 10°C/min.

A FIG. 6.59 mostra o pó **OIR1** aquecido a 800 °C por 30 min sob atmosfera de H_2. Os aglomerados de partículas desse pó são diferentes dos observados no pó apenas moído (FIG. 6.16 (c)). Eles são constituídos por pequenas partículas de tungstênio com cobre e é impossível distinguir essas duas fases (W e Cu). Essas partículas também são diferentes das observadas no pó **BR7** mostrado na FIG. 6.49 (c).

Assim como mostrado no pó **PIR2** (FIG. 6.56), partículas de cobre deformadas ou com grande concentração de cobre não são observadas nesse pó, como mostrado na FIG. 6.59 (a). Os aglomerados são formados por partículas de tungstênio finamente dispersas na matriz de cobre (FIG. 6.59 (b)). A moagem de alta energia realizada com líquido produz alto refino e dispersão das fases APT e óxido de cobre, de forma que a fase tungstênio se encontre bem fina e dispersa na matriz de cobre após a decomposição e redução por H_2.

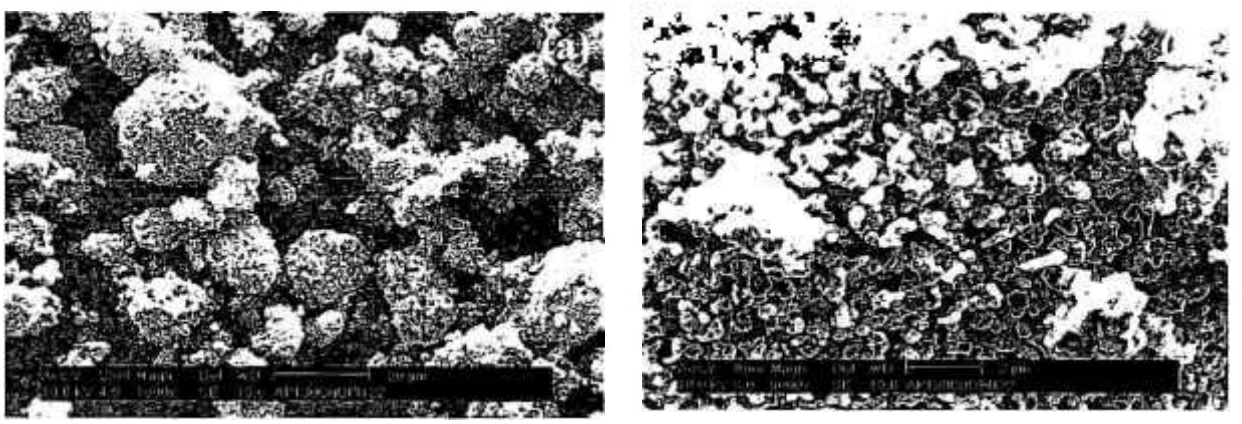


FIGURA 6.59 – Micrografias do pó **OIR1** aquecido a 800 °C por 30 min sob atmosfera de H_2 mostrando: a) a forma dos aglomerados de partículas; e b) detalhe das partículas compósitas W-Cu.

6.3.8 Pó compósito O moído a seco em moinho planetário

A FIG. 6.60 mostra a DRX do pó **OR1** aquecido a 785 °C por 10 min sob atmosfera de hidrogênio. Como mostrado nessa figura, vários picos de difração da fase WO_2 com significante intensidade ainda são observados na estrutura cristalina do material. Esses picos de difração coexistem juntamente com os picos de difração da fase W de alta intensidade e os picos da fase Cu. Grande parte do material é constituída pelas fases W e Cu e o processo de redução do óxido de tungstênio se encontra no estágio final. O óxido de cobre foi completamente reduzido.

A redução do óxido de tungstênio desse pó ocorre mais tarde que a do pó **PIR1** (FIG. 6.56). Para as mesmas condições de redução, os picos de WO_2, mostrados na FIG. 6.60, são mais intensos. A moagem a seco deve ter produzido menor refino do tamanho de partícula e menor dispersão das fases. Isto contribui para que a redução aconteça em maior tempo, visto que quanto maior o tamanho de partícula, menor é sua reatividade.

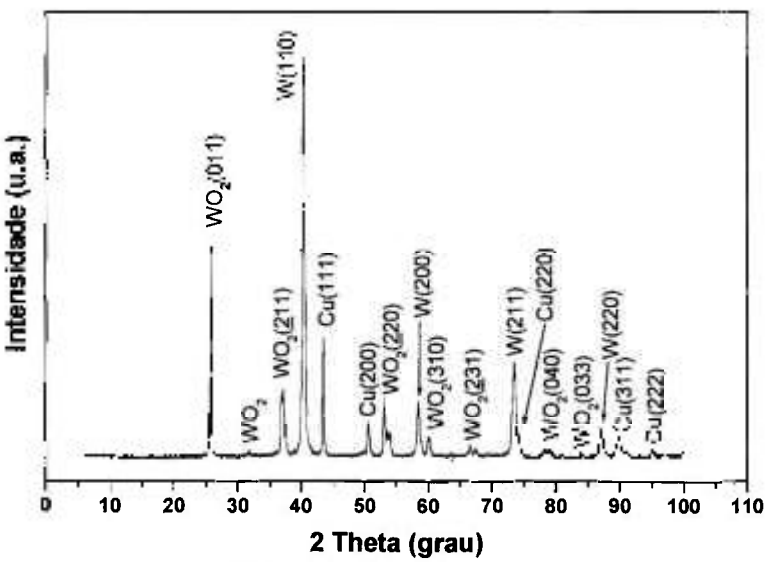


FIGURA 6.60 – DRX do pó **OR1** aquecido a 785 °C por 10 min sob atmosfera de H_2 e taxa de 10°C/min.

A FIG. 6.61 mostra a DRX do pó **OR2** aquecido a 800 °C por 30 min sob atmosfera de hidrogênio. Apenas picos das fases W e Cu são observados. O processo de redução do óxido de tungstênio por H_2 foi encerrado, assim como do óxido de cobre e todo pó compósito é constituído pelas fases W e Cu.

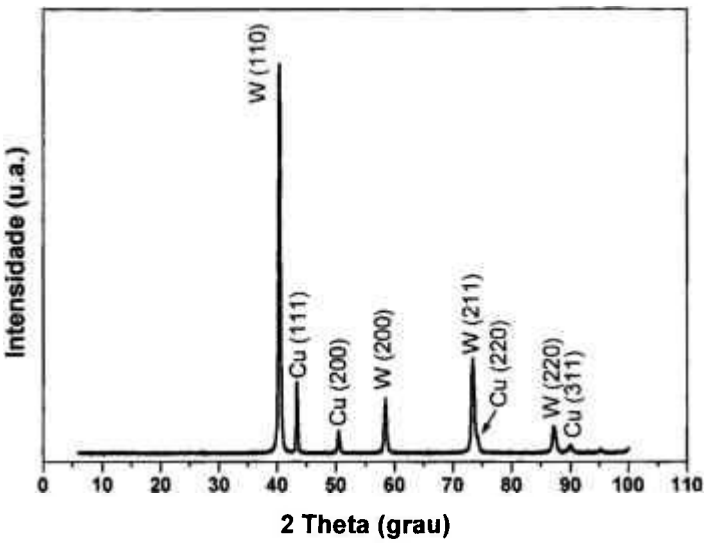


FIGURA 6.61 – DRX do pó **OR2** aquecido a 800 °C por 30 min sob atmosfera de H_2 e taxa de 10°C/min.

A FIG. 6.62 mostra o pó **OR2** aquecido a 800°C por 30 min sob atmosfera de H_2. Como mostrado nessa figura, as partículas são diferentes das partículas do pó apenas moído (FIG. 6.12 (f)). Aglomerados de partículas de cobre deformado com partículas de tungstênio finamente dispersa são observados (FIG. 6.62 (a)). O refino e a dispersão das fases APT e óxido de cobre não foram efetuados de forma homogênea durante a moagem. Em virtude disso, o refino e a dispersão da fase tungstênio na matriz de cobre também são comprometidos. Esse pó é diferente do moído com líquido (FIG. 6.59), onde as partículas obtidas são muito pequenas e o tungstênio se encontra finamente disperso na matriz de cobre dessas partículas.

O pó compósito moído a seco em moinho de bolas convencional (FIG. 6.49) apresenta resultado semelhante, embora as partículas de cobre sejam maiores e a dispersão das partículas de tungstênio no cobre seja inferior a observada nesse pó.

A menor dispersão dos pós compósitos W-Cu obtidos a partir da decomposição e redução dos pós APT-Cu ou APT-CuO se deve ao ambiente de moagem a seco. Ele produz menor dispersão dos pós, tanto para os pós moídos com cobre como para os moídos com óxido de cobre. A moagem realizada em moinho de bolas convencional deixa isso mais evidente.

A FIG. 6.63 mostra a distribuição granulométrica do pó **OR2**. O pó mantém o tamanho de partícula após redução. Um tamanho médio dos aglomerados de partículas de 4,85 μm foi medido após a sua redução por hidrogênio.

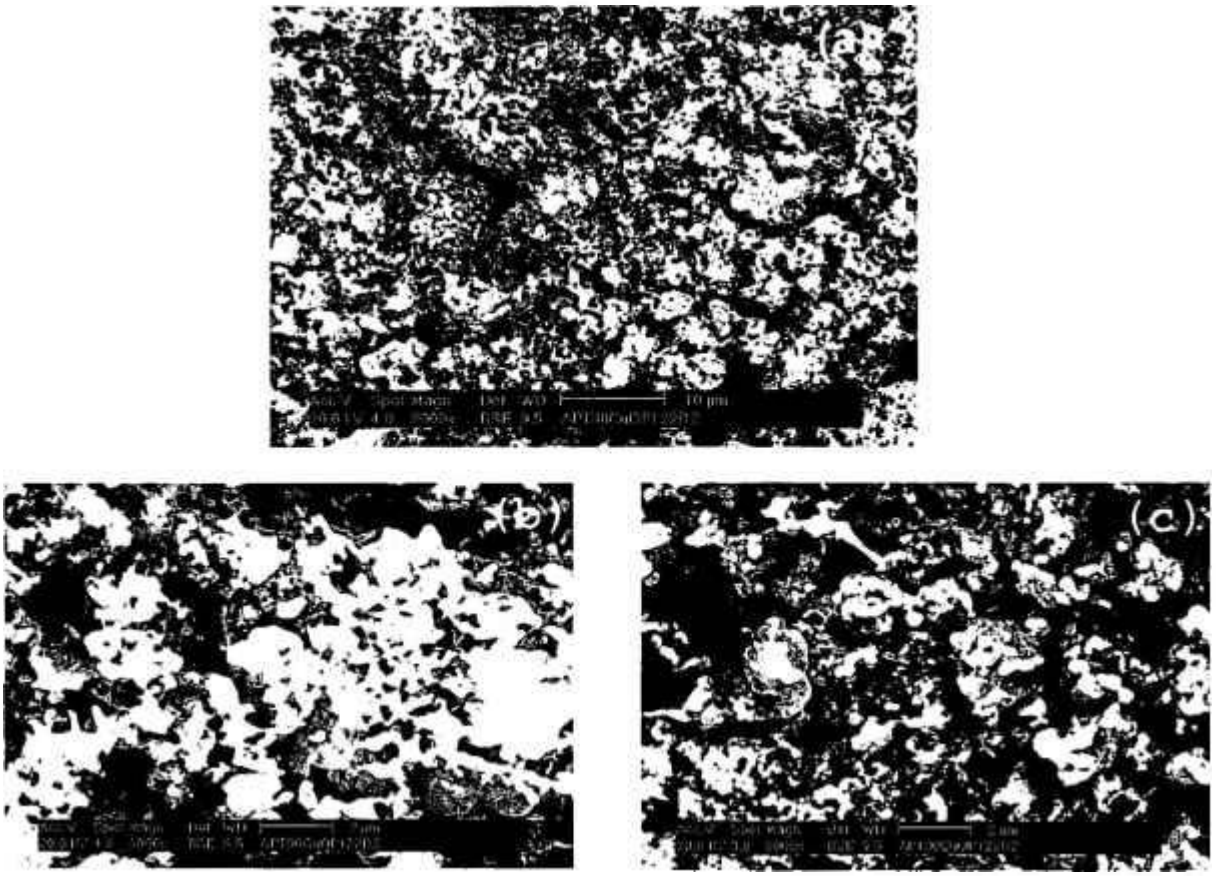


FIGURA 6.62 – Micrografias do pó **OR2** aquecido a 800 °C por 30 min sob atmosfera de H_2 (a). Detalhe dos aglomerados de partículas (b) e (c).

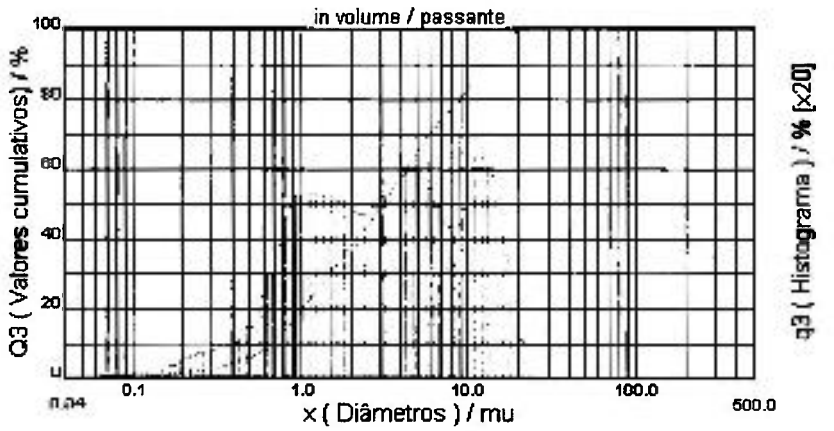


FIGURA 6.63 – Distribuição granulométrica do pó **OR2** aquecido a 800 °C por 30 min sob atmosfera de H_2 e taxa de 10 °C/min. (D_{10} = 0,68 μm, D_{50} = 3,11 μm, D_{90} = 12,28 μm e dm = 4,85 μm).

6.4 Parte 4: Sinterização das amostras do pó compósito APT-30%pCu com simultânea decomposição e redução por H_2.

A preparação dos pós compósitos a partir de APT-Cu e de APT-CuO consiste de moagem seguida de uma etapa de decomposição e redução. Nesta parte do trabalho, estudamos a sinterização direta destes pós assim como moídos, ou seja, a sinterização ocorre ao mesmo tempo que a decomposição e redução.

Para verificar como se comporta a microestrutura das amostras do pó **PI** sinterizadas com simultânea decomposição e redução por H_2, amostras foram sinterizadas em estado sólido e com fase líquida sob diferentes temperaturas, como mostrado na TAB. 6.8.

A TAB. 6.8 mostra a densidade relativa (e densificação) em função da temperatura de sinterização. Como esperado, a densidade assim como a densificação das amostras aumentam com a elevação da temperatura de sinterização. Durante a sinterização em estado sólido (entre 700 e 1050 °C) com simultânea decomposição e redução por H_2, um pequeno aumento na densidade foi observado. Uma densificação de 10 % e uma densidade relativa de aproximadamente 36 % foram obtidas durante a sinterização das amostras em estado sólido (1050 °C). A decomposição da água e da amônia e a redução do óxido de tungstênio da estrutura das amostras desse pó contribui para a obtenção de uma baixa densidade relativa nesse estágio de sinterização.

TABELA 6.8 – Condições de sinterização, densidade e densificação das amostras de pó APT-30%pCu (**PI**) sinterizadas com simultânea decomposição e redução por H_2. Com exceção da amostra 7, que foi sinterizada sob isoterma de 60 min, todas as outras amostras foram sinterizadas sem tempo sob isoterma.

Código dos pós	Temperatura (°C)	Densidade Sinterizado (DS) (%)	Densificação (DS-DV)
1	700	26	0,30
2	900	26	0,53
3	1050	36	10
4	1100	87	60
5	1150	93	67
6	1200	94	68
7	1200	96	70

Um rápido aumento na densificação, mais de 50 %, é observado entre as amostras 3 e 4, sinterizadas abaixo (1050 °C) e acima (1100 °C) do ponto de fusão do cobre (1084 °C). Esse efeito está relacionado ao intenso rearranjo das partículas compósitas. Ele é produzido

pela saída do cobre das partículas compósitas para preencher a porosidade ao seu redor, quando a temperatura se aproxima do seu ponto de fusão, e pelo surgimento do líquido quando o cobre funde. Um aumento de densificação e de densidade relativa de aproximadamente 7 % é detectado entre as amostras 4 e 5, sinterizadas com fase líquida (1150 °C) . Uma alta densificação (de 70 %) e mais alta densidade relativa (96 %) foram obtidas pela amostra 6 sinterizada a 1200 °C por 60 minutos.

6.4.1 Sinterização a 700 °C

A FIG. 6.64 mostra a DRX da amostra 1 sinterizada 700 °C por 0 min com simultânea decomposição e redução por H_2. Como mostrado nessa figura, toda água e amônia foram decompostas do material e o óxido de tungstênio (WO_3) foi reduzido para WO_2. Picos de baixa intensidade da fase tungstênio também são observados.

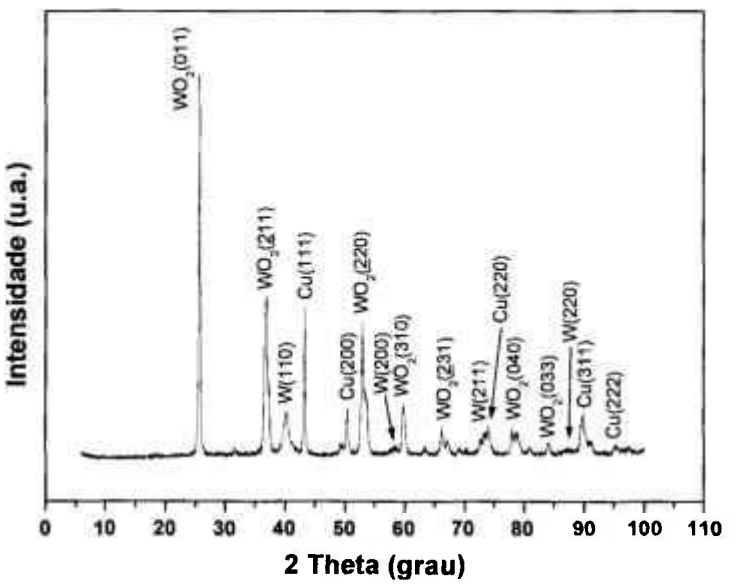


FIGURA 6.64 – DRX da amostra 1 sinterizada a 700 °C sem tempo sob isoterma e com simultânea decomposição e redução por H_2.

A FIG. 6.65 (a) mostra a estrutura da amostra 1 sinterizada 700 °C por 0 min. Partículas com forma das compósitas primárias são vistas claramente. Com a decomposição da água e da amônia e a redução do WO_3, as partículas de WO_2 vão ficando cada vez mais finas e soltas, apresentando características muito semelhantes as das partículas de tungstênio metálico. As partículas compósitas começam a ser desintegradas durante a decomposição e redução do APT como mostrado na FIG. 6.65 (b).

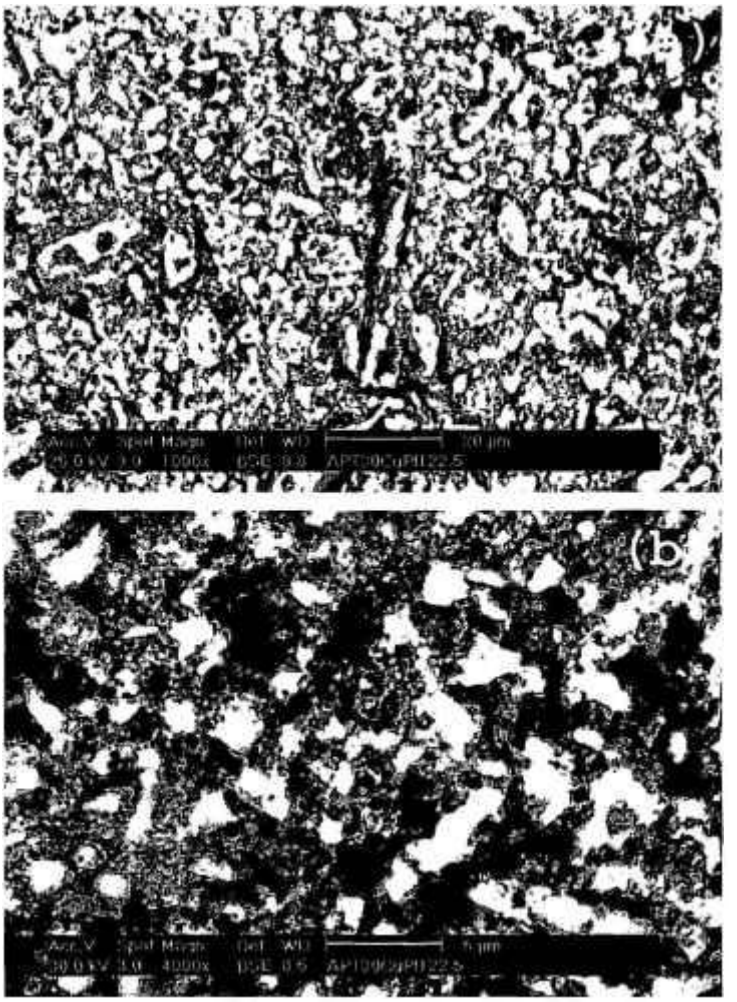


FIGURA 6.65– Micrografia da amostra 1 sinterizada a 700 °C por 0 min (a). Detalhe das partículas compósitas mostrando os grãos de WO_2 com Cu mais livres (b).

6.4.2 Sinterização a 900 °C

A FIG. 6.66 mostra a DRX da amostra 2 sinterizada a 900 °C por 0 min com simultânea decomposição e redução por H_2. Um pequeno pico da fase WO_2 ainda é observado. A sua presença pode está relacionada à oxidação da superfície da amostra ao entrar em contato com o ar atmosférico durante a sua saída do forno de sinterização. Fora esse pico, todos os outros são das fases W e Cu. Isto mostra que quase toda a estrutura da amostra é constituída pelas fases W e Cu. A essa temperatura, toda água e amônia foram decompostas e o óxido de tungstênio do APT foi completamente reduzido, considerando que o pico de WO_2 detectado tenha sido produzido devido à oxidação da amostra após a sua sinterização.

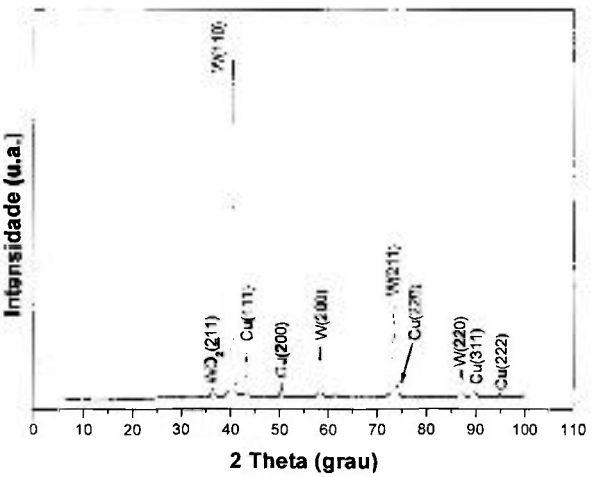
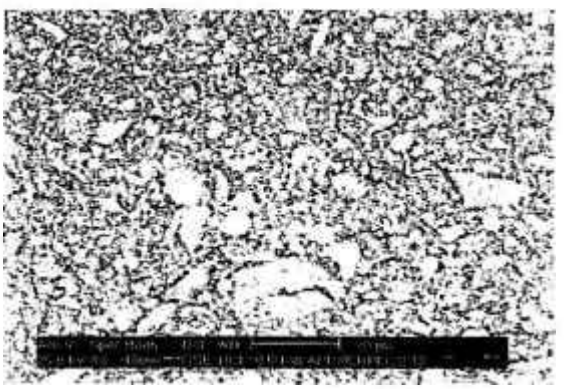
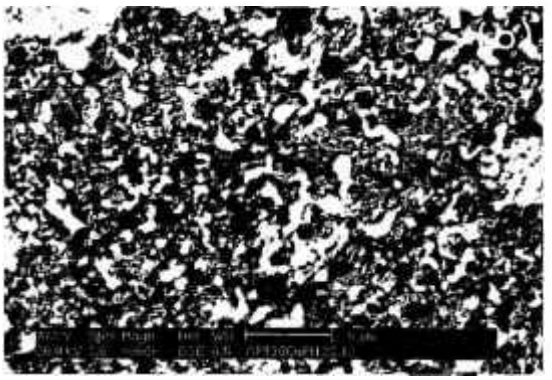


FIGURA 6.66 – DRX da amostra 2 sinterizada a 900 °C sem tempo sob isoterma e com simultânea decomposição e redução por H_2.

A FIG. 6.67 (a) mostra a estrutura da amostra 2 sinterizada 900 °C por 0 min. As partículas de tungstênio continuam ligadas pelo cobre existente entre essas partículas como mostrado na FIG. 6.67 (b). O espaço interpartícula da parte central da amostra (FIG. 6.67 (c)) apresenta maior preenchimento por cobre que o observado na sua borda (FIG. 6.67 (b)). As partículas de tungstênio ainda mantêm um tamanho muito fino nesse estágio de sinterização. Trincas são observadas na estrutura das amostras durante a redução do óxido de tungstênio.





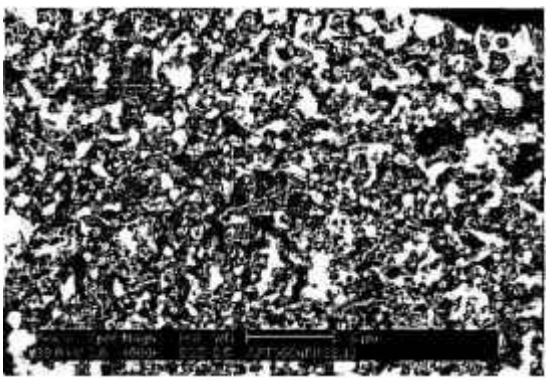


FIGURA 6.67 – Micrografia da amostra 2 sinterizada a 900 °C por 0 min (a). Detalhe das partículas mostrando a distribuição dos grãos de W com Cu (b,c).

6.4.3 Sinterização a 1050 °C

A FIG. 6.68 mostra a DRX da amostra 3 sinterizada a 1050 °C por 0 min com simultânea decomposição e redução por H_2. Como esperado, apenas picos de tungstênio e cobre estão presentes na estrutura cristalina dessa amostra.

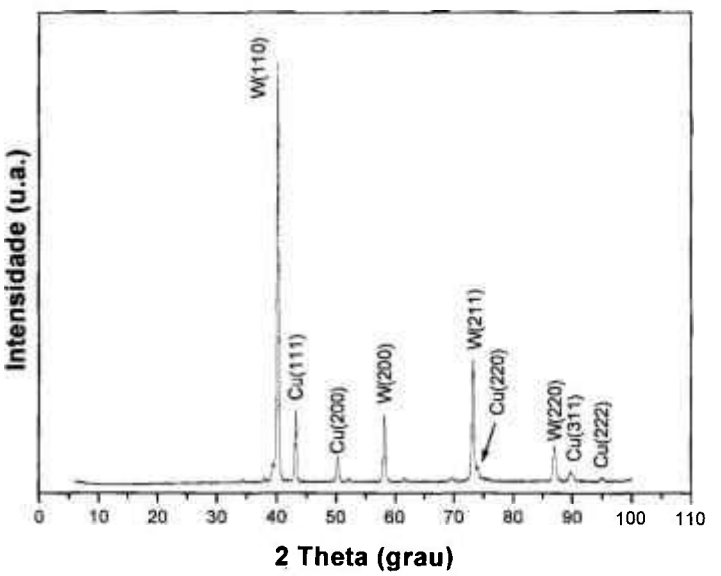
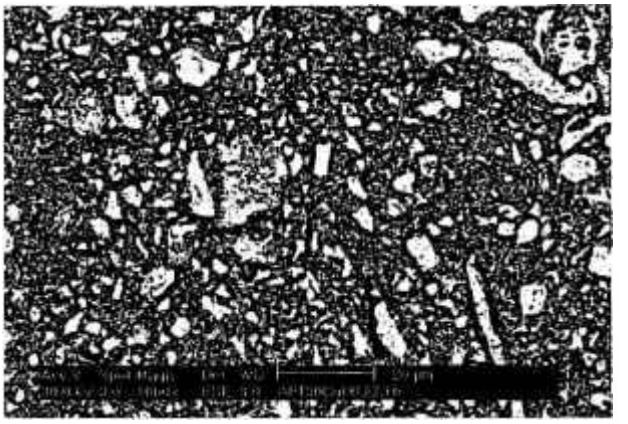


FIGURA 6.68 – DRX da amostra 3 sinterizada a 1050 °C sem tempo sob isoterma e com simultânea decomposição e redução por H_2.

A FIG. 6.69 (a) mostra a estrutura da amostra 3 sinterizada 1050 °C por 0 min. As partículas com forma de partículas compósitas primarias ainda são vistas, mas o cobre começa a arrastar as partículas de tungstênio durante a sua saída dessas partículas. As partículas de tungstênio continuam ligadas pelo cobre existente entre essas partículas, como mostrado na FIG. 6.69 (b). O espaço interpartícula da parte central da amostra é cada vez mais preenchido por cobre (FIG. 6.69 (c)). As partículas de tungstênio ainda mantêm um tamanho muito fino nesse estágio de sinterização (FIG. 6.69 (b,c)).





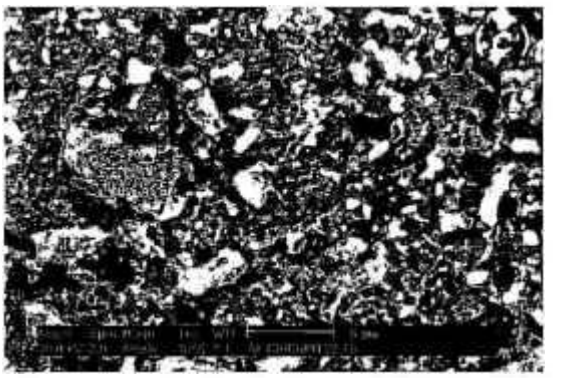


FIGURA 6.69 – Micrografia da amostra 3 sinterizada a 1050 °C por 0 min (a). Detalhe das partículas compósitas mostrando o início da distribuição dos grãos de W (b) e o preenchimento do espaço interpartícula por Cu (c).

6.4.4 Sinterização a 1100 °C

A FIG. 6.70 (a) mostra a estrutura da amostra 4 sinterizada 1100 °C por 0 min. As partículas com forma das partículas compósitas primarias ainda podem ser vistas, mas o cobre e as partículas de tungstênio dessas partículas começam a se espalhar e a fazer contatos com outras partículas, como mostrado na FIG. 6.70 (b). Nesse estágio de sinterização, o cobre, agora líquido, arrasta os grãos de tungstênio ao sair das partículas compósitas (FIG. 6.70 (d)). O rearranjo dessas partículas produzido pelo surgimento do líquido conduz a uma distribuição mais uniforme de ambas as fases na estrutura do material (FIG. 6.70 (c)) e a uma maior densidade relativa (87 %, conforme mostrado na TAB. 6.8). Os grãos de tungstênio dentro das partículas compósitas têm crescido, mas seu tamanho ainda é muito pequeno (FIG. 6.70 (d)).

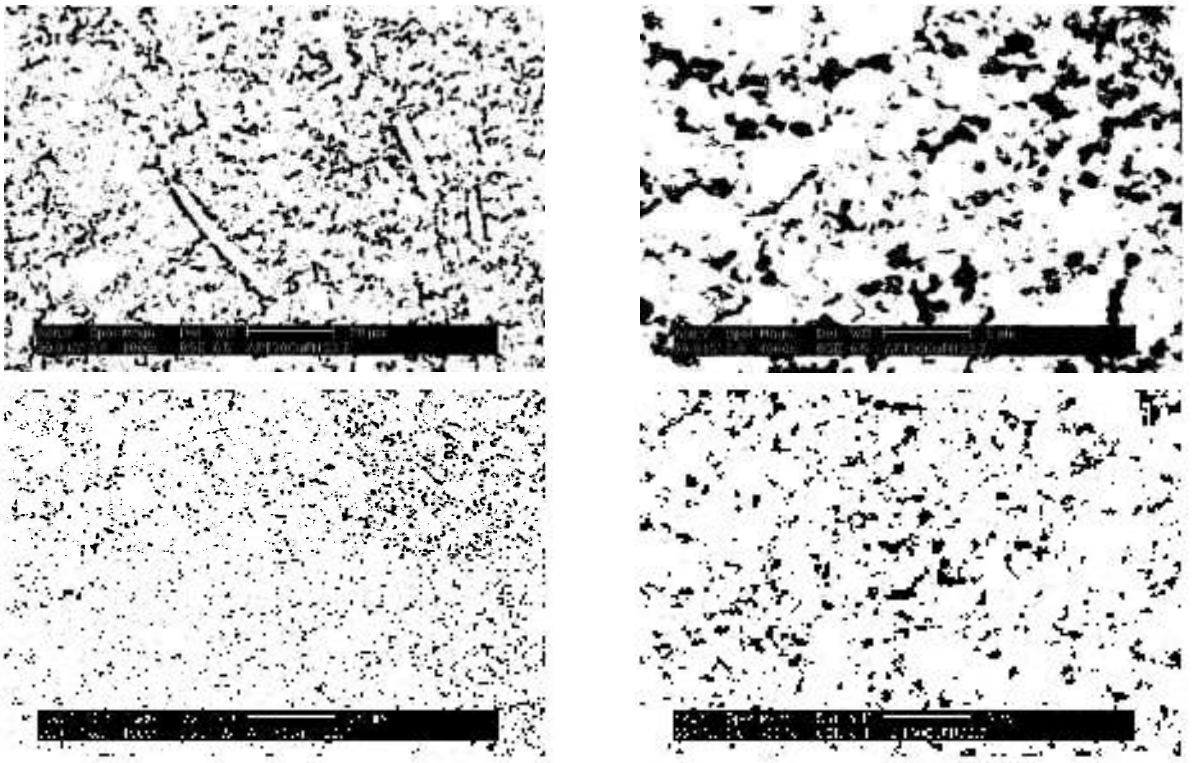


FIGURA 6.70 – Micrografias da borda (a,b) e do centro (c,d) da amostra 4 sinterizada a 1100 °C por 0 min. Detalhe das partículas compósitas mostrando a distribuição dos grãos de W e o seu crescimento, além do fechamento da porosidade da estrutura (b,d).

6.4.5 Sinterização a 1150 °C

A FIG. 6.71 (a) mostra a estrutura da amostra 5 sinterizada 1150 °C por 0 min. As partículas de tungstênio, juntamente com o cobre líquido, estão cada vez mais distribuídas na estrutura do material, de forma que a estrutura das partículas compósitas primarias não são mais vistas como nas amostras anteriores. Essa amostra alcançou 93 % de densidade relativa (TAB. 6.8) e exibe uma excelente homogeneidade da estrutura. Nesse estágio de sinterização, os grãos de tungstênio têm crescido ainda mais, mas seu tamanho ainda permanece muito pequeno (FIG. 6.71 (b)).

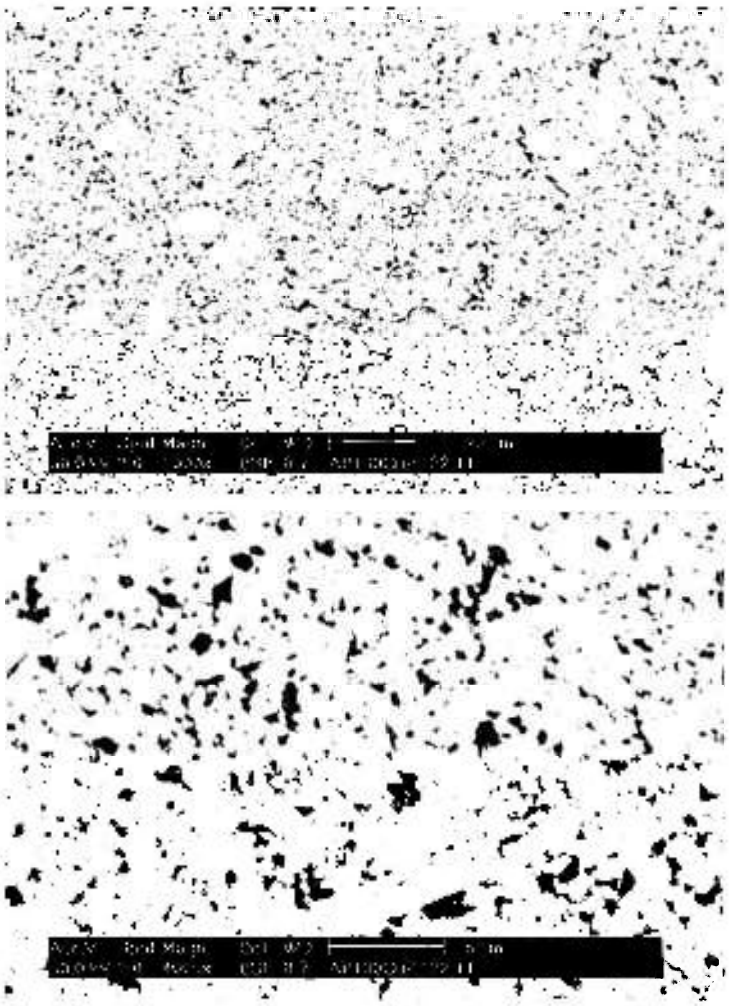


FIGURA 6.71 – Micrografias da amostra 5 sinterizada a 1150 °C por 0 min (a). Detalhe das partículas compósitas mostrando a distribuição dos grãos de W e o seu crescimento, além do fechamento da porosidade da estrutura (b).

6.4.6 Sinterização a 1200 °C

A FIG. 6.72 mostra a curva de contração linear da amostra 6 sinterizada a 1200 °C por 0 min com simultânea decomposição e redução por H_2. Um rápido aumento (negativamente) da contração de sinterização é observado após 830 °C (ponto 1 dessa figura). Ao atingir 1100 °C, a amostra contraiu 26,6 %. A partir daí o dilatômetro deixa de registrar a contração da amostra, passando a mostrar uma linha horizontal. Isto ocorreu porque a contração da amostra é maior que a escala de contração do equipamento. Como mostrado nessa curva, a sinterização em estado sólido contribui com 18,5 % da contração da amostra (aproximadamente 70 % da contração total) durante a sinterização até 1100 °C.

A curva da taxa de sinterização (FIG. 6.73) mostra súbitas mudanças até 950 °C. Essas mudanças estão relacionadas com a decomposição da água e da amônia e com a redução do óxido de tungstênio presentes no APT, de acordo com os resultados de TG

(FIG. 6.34) e as análises de DRX dos pós de APT-Cu decompostos e reduzidos por H_2 mostradas na parte 3 deste capítulo.

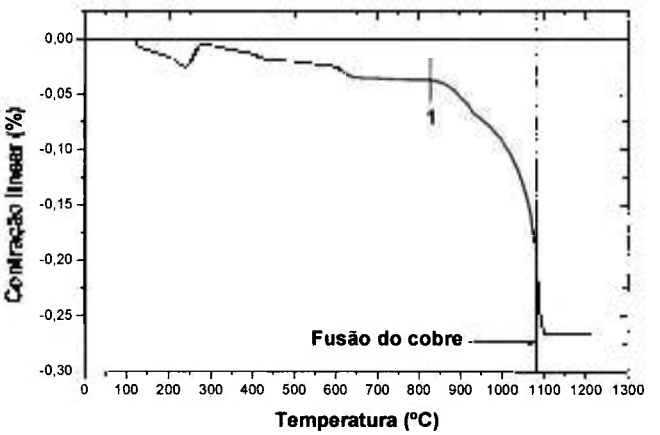


FIGURA 6.72 – Curva de contração linear da amostra 6 em função da temperatura de sinterização sob taxa de 10 °C/min e atmosfera de H_2.

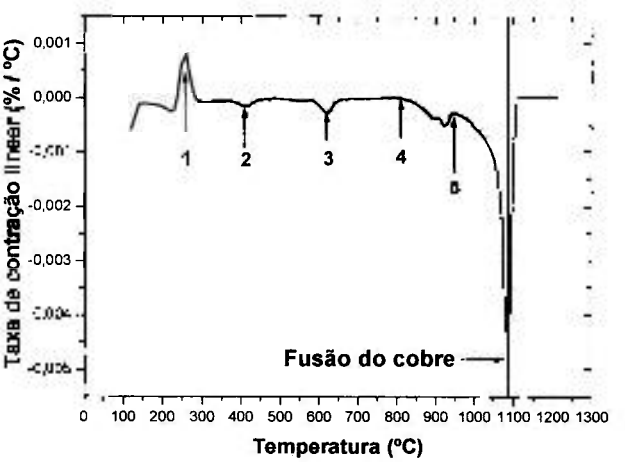


FIGURA 6.73 – Curva da taxa de sinterização da amostra 6 obtida pela derivada dos dados da curva de contração linear mostrada na FIG. 6.85.

A expansão detectada no ponto 1 (a 260 °C) da FIG. 6.73 é produzida pela eliminação de grande parte da amônia e de alguns resíduos de água da molécula constituinte do APT. O ponto 2 (a 410 °C) mostra um pequeno pico de contração que deve está relacionado à redução de parte da fase WO_3 para a fase $WO_{2.9}$ ou $WO_{2.72}$. A 610 °C (ponto 3) ocorre a eliminação de toda água e amônio restante e parte do óxido de tungstênio é reduzido para a fase WO_2. A partir de 810 °C (ponto 4) todo óxido de tungstênio que foi reduzido para WO_2 é reduzido para a fase W. Reduzido todo óxido presente no APT, a estrutura da amostra inicia uma rápida contração a partir de 950 °C (ponto 5). O rápido aumento na taxa de sinterização antes do ponto de fusão do cobre

indica que ele já é plástico o suficiente para se espalhar e produzir rearranjo das partículas pela estrutura.

A FIG. 6.74 mostra a estrutura da amostra 7 sinterizada 1200 °C por 60 min. Uma estrutura exibindo alta homogeneidade das partículas de tungstênio na matriz de cobre foi obtida após a sinterização a 1200 °C por 60 min com simultânea decomposição e redução por H_2 (FIG. 6.74 (a)). Os grãos de tungstênio cresceram consideravelmente nesse estágio de sinterização, mas seu tamanho ainda permanece na faixa de submicron como mostrado na FIG. 6.74 (b). Uma mais alta densidade relativa (96 % em relação à densidade teórica, conforme mostrado na TAB. 6.8) foi alcançada pela estrutura dessa amostra.

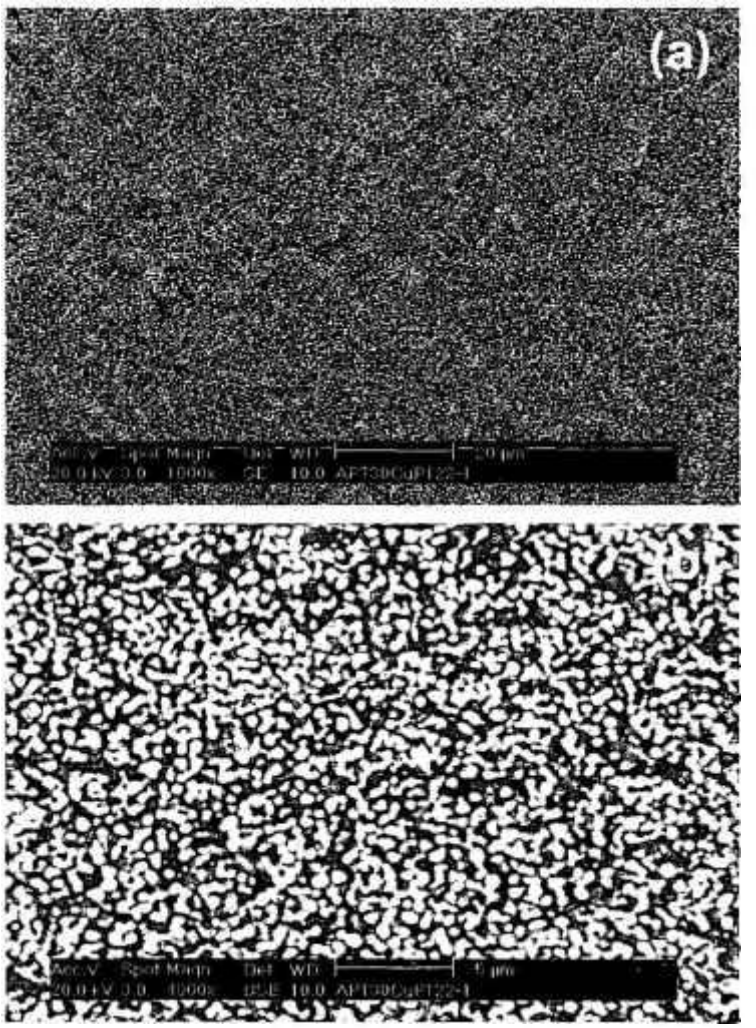


FIGURA 6.74 – Micrografia da amostra 7 sinterizada a 1200 °C por 60 min (a). Detalhe do crescimento das partículas de tungstênio, sua distribuição e alta homogeneidade dentro da estrutura (b).

Durante a decomposição da água e da amônia e a redução do óxido de tungstênio presentes no pó de APT, trincas são produzidas na estrutura das amostras para permitir a

saída desses compostos em forma de vapor. A taxa de aquecimento de sinterização possui uma significante influência na taxa de saída desses compostos. Assim, quanto mais rápida a saída da água e da amônia e a redução da molécula do óxido de tungstênio do APT, maiores são as trincas produzidas na estrutura.

Amostras sinterizadas 1200 °C por 60 min com simultânea decomposição e redução por H_2 sob taxa de 10 °C/min apresentaram trincas em sua estrutura, mas elas são totalmente fechadas por cobre. Quando amostras são aquecidas até 900 °C por 5 min sob taxa de 5 °C/min e de 900 °C até 1200 °C sob taxa de 10 °C/min, apenas 10 min sob isoterma a 1200 °C são suficientes para se alcançar 95 % de densidade relativa e para que sua estrutura exiba alta homogeneidade. O tamanho das trincas é minimizado e elas são completamente preenchidas por cobre durante a sinterização. Uma grande contração é observada durante a sinterização dessas amostras (TAB. 6.8), principalmente pela decomposição da água e da amônia e a redução do óxido de tungstênio. Apesar disso, as amostras mantêm sua forma dimensional.

6.5 Parte 5: Efeito da técnica de dispersão sobre a sinterização dos pós W-Cu obtidos pela decomposição e redução por H_2 dos pós APT-30%pCu

Nesta parte deste capítulo é feita uma abordagem sobre a influência da técnica de dispersão na sinterização dos pós W-Cu. Todos os pós de W-Cu mostrados foram obtidos pela decomposição e redução por H_2 do pó APT-30%pCu preparado por mistura e por moagem de baixa e alta energia. Depois de serem decompostos e reduzidos por H_2, os pós de W-Cu obtidos têm composição química de 37,68 % em massa de cobre. Informações a respeito das condições de obtenção desses pós são encontradas na parte 3 deste capítulo que trata sobre a sua redução.

A moagem do pó APT-Cu em moinho de alta energia produz pó compósito W-Cu com fino tamanho de partículas de tungstênio e alta dispersão da fase frágil na fase dúctil após sua decomposição e redução por H_2. Pós com essas características aumentam a sinterabilidade do pó de W-Cu, além de refinar a estrutura e melhorar a sua homogeneidade. Os resultados sobre a influência das técnicas de dispersão (mistura mecânica e moagem de baixa e de alta energia) nas características dos pós W-Cu e destes sobre a sinterização desses pós são mostrados e discutidos a seguir.

6.5.1 Sinterização dos pós W-Cu obtidos pela decomposição e redução por H_2 dos pós APT-30%pCu preparados por mistura mecânica

A FIG. 6.75 mostra a curva de contração linear das amostras do pó **MR1** em função da temperatura e do tempo de sinterização. Como visto nessa figura, a contração da sinterização se sobrepõe ao fenômeno de dilatação térmica muito próximo da temperatura de fusão do cobre (1084 °C). Após a fusão do cobre, o material contrai rapidamente até atingir a temperatura de isoterma (1200 °C). Durante a isoterma de sinterização, o material continua contraindo, porém isto ocorre de forma mais lenta. A contração produzida durante o aquecimento é praticamente a mesma que ocorre durante a isoterma de sinterização.

A curva de contração mostra que durante a sinterização de pós W-Cu, obtidos por decomposição e redução dos pós APT-30%pCu processado por mistura, a contração da sinterização em estado sólido só é suficiente para tornar nula a expansão térmica do material, como mostrado na FIG. 6.75.

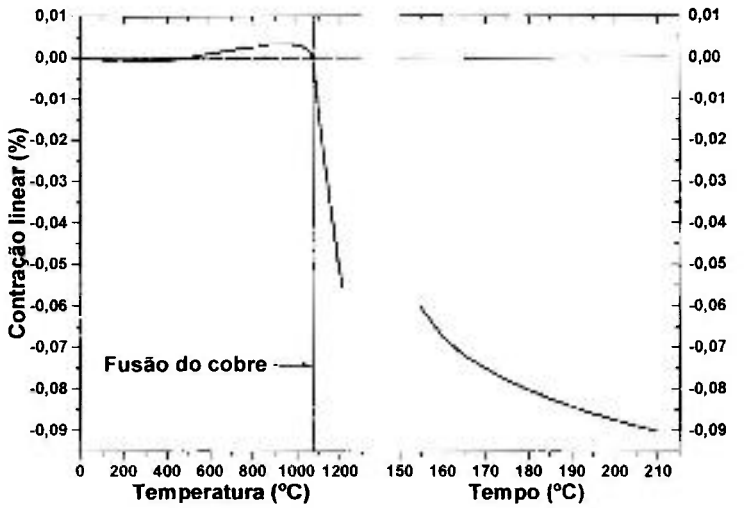


FIGURA 6.75 – Contração linear do compacto de pó **MR1** em função da temperatura e do tempo de sinterização, sob uma taxa de 10 °C/min e atmosfera de H_2.

A FIG. 6.76 mostra a curva da taxa de contração em função da temperatura, obtida pela derivada primeira dos dados dilatométricos da FIG. 6.75. Como visto nessa figura, a sinterização do pó **MR1** inicia em torno de 955 °C, indicado pelo número **1**. Após essa temperatura, a taxa de sinterização aumenta continuamente (negativamente), alcançando um máximo quando a temperatura de fusão do cobre é atingida. O mecanismo de sinterização perde força após a fusão do cobre e começa a desativar a sinterização. Essa curva é típica da taxa de contração das ligas de W-Cu preparadas pela técnica convencional de mistura de pós[35,105].

Como esperado, baixa densidade relativa (aproximadamente 66 %) e baixa densificação (próxima de 9 %) foram obtidas pelas amostras desse pó preparado pela técnica convencional de mistura mecânica e sinterizadas a 1200 °C por 60 minutos.

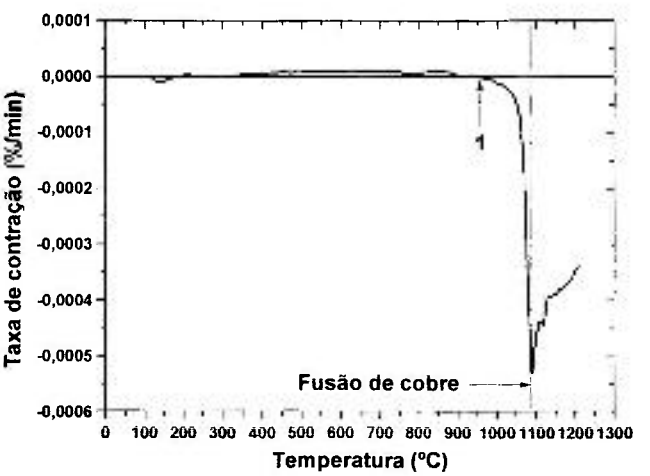


FIGURA 6.76 – Taxa de sinterização do compacto de pó **MR1** em função da temperatura sinterização sob uma taxa de 10 °C/min e atmosfera de H_2.

A FIG. 6.77 mostra a estrutura das amostras do pó **MR1** sinterizadas a 1200 °C por 60 min. Essa estrutura apresenta um grande volume de poro. Quando o cobre funde, o líquido se infiltra na região em torno do espaço entre as partículas de tungstênio. Então, largos poros são criados no espaço antes ocupados pelas partículas de cobre. Esses poros permanecem abertos mesmo após a sinterização sob isoterma de 60 min a 1200 °C.

A infiltração do cobre líquido entre as partículas de tungstênio produz rearranjos dessas partículas por forças de capilaridade. O mecanismo de rearranjo das partículas após a fusão do cobre é a principal contribuição para densificação durante a sinterização dos pós de W-Cu preparados pelo método convencional de mistura mecânica. Ele corresponde ao rápido aumento na taxa de sinterização muito próximo do ponto de fusão.

A taxa de contração atingiu um pico na temperatura de fusão do cobre e logo depois caiu, mas manteve-se em um patamar elevado por um longo período. Este período é suficiente para promover densificação mais elevada de que aquela obtida em estado sólido.

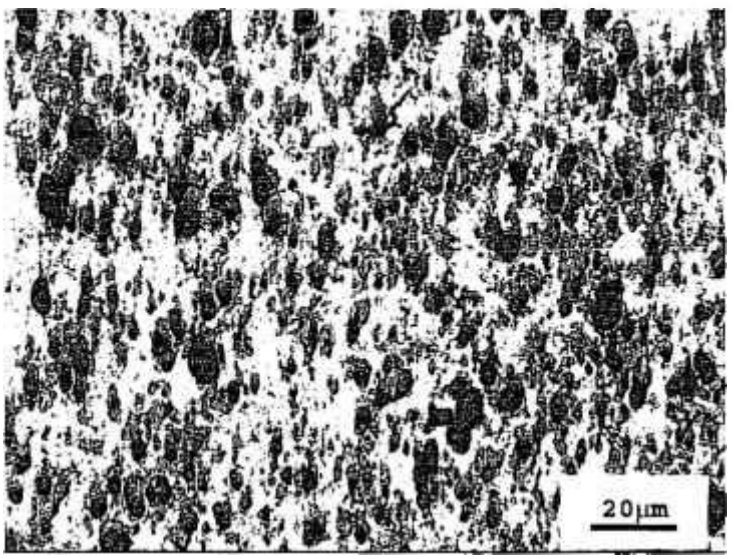


FIGURA 6.77 – Micrografia óptica da amostra do pó **MR1** sinterizada a 1200 °C por 60 min sob taxa de 10 °C/min e atmosfera de H_2 mostrando a sua larga porosidade.

Durante a sinterização, as partículas de tungstênio que estavam juntas formam fortes contatos ou coalescem, produzindo partículas com tamanho e forma diferentes. Pequenos grãos de tungstênio distribuídos heterogeneamente são vistos na estrutura (FIG. 6.78 (a)). O crescimento dos grãos de tungstênio acontece de forma não uniforme e sua distribuição dentro da estrutura é heterogênea, conforme mostrado na FIG. 6.78 (b). Alguns poros, formados nos locais antes ocupados pelas partículas de cobre, são novamente preenchidos com cobre líquido durante a sua fusão e infiltração do líquido entre

as partículas de tungstênio. Isto da origem as heterogeneidades "piscinas" de cobre (áreas cinzas) vistas na FIG. 6.78 (a).

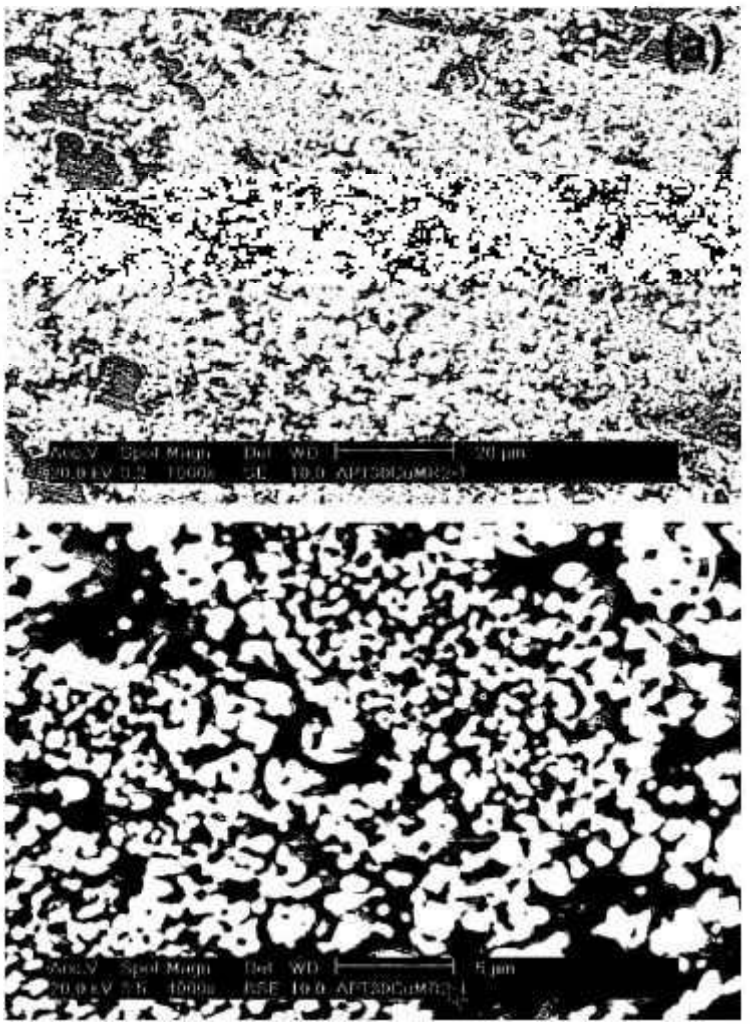


FIGURA 6.78 – Micrografias da amostra do pó **MR1** sinterizada a 1200 °C por 60 min sob taxa de 10 °C/min e atmosfera de H_2 mostrando: (a) a sua heterogeneidade; e (b) a forma e o tamanho dos grãos de W.

6.5.2 Sinterização dos pós W-Cu obtidos pela decomposição e redução por H_2 dos pós APT-30%pCu preparados em moinho de bolas convencional

A FIG. 6.79 mostra a estrutura da amostra do pó **BR7** sinterizada a 1200 °C por 60 min. Ela é diferente daquela do pó **MR1** preparado por mistura mecânica, mas ainda apresenta algumas características semelhantes. Ambas apresentam poros por toda a estrutura, embora a quantidade e o tamanho dos poros existentes na estrutura da amostra desse pó seja muito menor.

Esses poros são finos e alongados com forme de filetes, diferente dos largos poros arredondados vistos na estrutura das amostras do pó **MR1** (FIG. 6.77). Eles também

resultam da fusão e infiltração do cobre líquido ao redor das partículas de tungstênio. Após a infiltração do líquido, o espaço ocupado pelas partículas de cobre torna-se vazio, dando origem a porosidade.

A estrutura de um compacto de pó W-Cu verde preparado por mistura mecânica é formada por largas partículas de cobre rodeadas por partículas de tungstênio. As partículas de cobre que estão em contatos umas com as outras produzem fortes vínculos durante a sinterização em estado sólido. Os contatos entre partículas de tungstênio e cobre não contribuem para densificação da estrutura porque eles são mutuamente insolúveis e a energia de interface W-Cu é alta. Entretanto, a estrutura pode contrair durante esse estágio de sinterização se houver uma rede de partículas de cobre que sinterizem juntas.

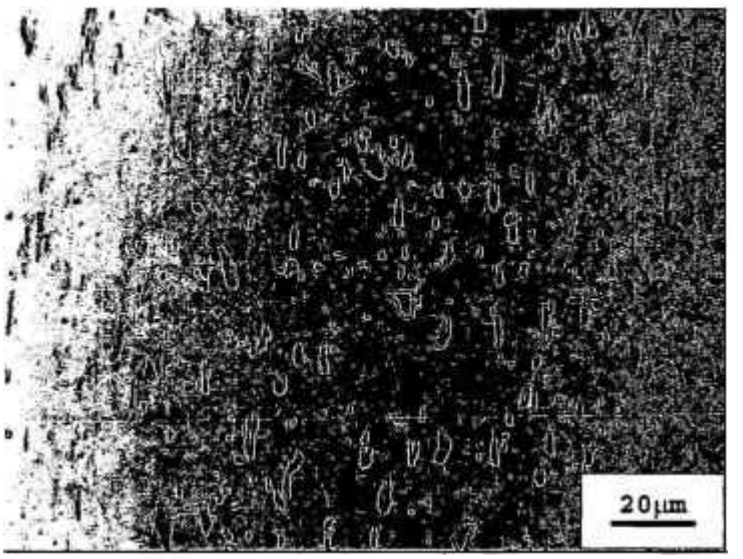


FIGURA 6.79 – Micrografia óptica da amostra do pó **BR7** sinterizada a 1200 °C por 60 min sob taxa de 10 °C/min e atmosfera de H_2 mostrando a forma alongada dos seus poros.

Quando o pó W-Cu é obtido pela decomposição e redução simultânea do pó APT-30%pCu moído em moinho de bolas convencional, partículas de cobre achatadas com finas partículas de tungstênio aderidas a superfície são formadas, como mostrado na FIG. 6.46. Isto se deve à baixa dispersão do APT dentro da matriz de cobre durante a moagem. Partículas compósitas formadas por finas partículas de tungstênio dispersa na matriz de cobre também são produzidas.

A estrutura de um compacto verde desse pó W-Cu é formada por pequenas partículas compósitas W-Cu e por partículas de cobre achatadas com partículas de tungstênio aderidas a superfície. Essa é uma estrutura intermediária entre a do pó preparado por mistura mecânica e a do pó preparado por moagem de alta energia, onde

todas as partículas são compósitas e apresentam um alto refino e uma alta dispersão da fase frágil na matriz de cobre.

A FIG. 6.80 (a) mostra a estrutura da amostra do pó **BR7** sinterizada a 1200 °C por 60 min. Heterogeneidades "piscinas" de cobre (regiões escuras vistas nessa figura) são observadas nessa estrutura. Elas apresentam a mesma forma e tamanho de algumas das partículas do pó. Isto mostra que alguns poros que são criados no espaço antes ocupado pelas partículas de cobre são novamente preenchidos durante a sinterização.

Os contatos entre o cobre de uma partícula compósita com o cobre das outras partículas compósitas produzem uma rede de cobre por toda estrutura. Isso contribui para o aumento da contração da estrutura durante a sinterização em estado sólido devido ao aumento da área de interface Cu-Cu e melhora a sinterização com fase líquida através do surgimento do líquido de forma homogênea na estrutura. Um rearranjo uniforme das partículas ocorre em toda estrutura. Adicionalmente, o menor tamanho das partículas de tungstênio, produzido pela moagem, auxilia o rearranjo das partículas através de uma maior força de capilaridade. Isto contribui para o aumento de densificação do pó W-Cu.

A obtenção do pó **BR7** resulta no aumento de sinterabilidade do compósito W-Cu, de forma que uma densificação de aproximadamente 32 % e uma densidade relativa de 89 % foram obtidas pelas amostras desse pó sinterizadas a 1200 °C por 60 min. A falta de uma maior dispersão das fases W e Cu durante a moagem impede a obtenção de estruturas com densidades mais elevadas.

A estrutura desse pó além de apresentar heterogeneidades de cobre possui alguns aglomerados de partículas de tungstênio (região clara vista próxima do centro da FIG. 6.80 (a)). Eles são formados devido à má dispersão dessas partículas durante a moagem. Sua existência dificulta a sinterização do pó e produz heterogeneidades na estrutura do compósito W-Cu.

A FIG. 6.80 (b) mostra que os grãos de tungstênio cresceram significantemente durante esse estágio de sinterização. Apesar desse crescimento, os grãos de tungstênio ainda possuem tamanho médio próximo de 1 μm. O tamanho dos grãos de tungstênio é bastante uniforme em toda estrutura, bem como a dispersão na matriz de cobre. O crescimento e a dispersão dessas partículas ocorrem de forma mais homogênea em toda estrutura, diferente da estrutura do compósito W-Cu obtida pela sinterização do pó **MR1** preparado por mistura mecânica.

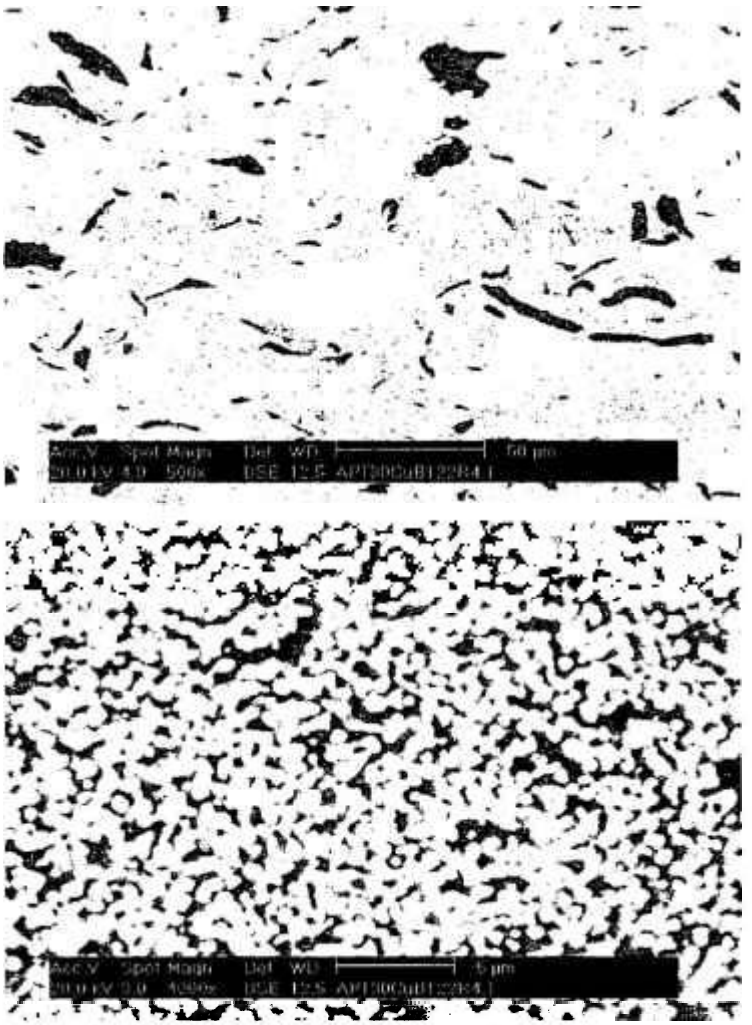


FIGURA 6.80 – Micrografias da amostra do pó **BR7** sinterizada a 1200 °C por 60 min sob taxa de 10 °C/min e atmosfera de H_2 mostrando: (a) a sua heterogeneidade; e (b) a forma e o tamanho dos grãos de W.

6.5.3 – Sinterização dos pós W-Cu obtidos pela decomposição e redução por H_2 dos pós APT-30%pCu preparados em moinho planetário

A FIG. 6.81 mostra a contração linear em função da temperatura e do tempo de sinterização do pó **PIR2**. Como mostrado nessa figura, a contração da sinterização inicia muito mais cedo quando se usa o pó **PIR2** preparado por moagem de alta energia. O ponto **1** (920 °C) mostra o momento onde a sinterização torna nulo o efeito da dilatação térmica. A partir daí, a sinterização passa a contribuir significantemente para densificação do material. Uma rápida contração é observada quando a temperatura é elevada até o ponto de fusão do cobre.

Diferente da curva de sinterização do pó **MR1** (FIG. 6.75), essa curva apresenta grande contração durante a sinterização em estado sólido (mais de 52 % da contração total). Quando a temperatura de isoterma é atingida aproximadamente 88 % da contração

total da amostra tem ocorrido. Além disso, a contração das amostras desse tipo de pó durante a sinterização é muito maior que a produzida com as amostras do pó **MR1** preparado por mistura mecânica.

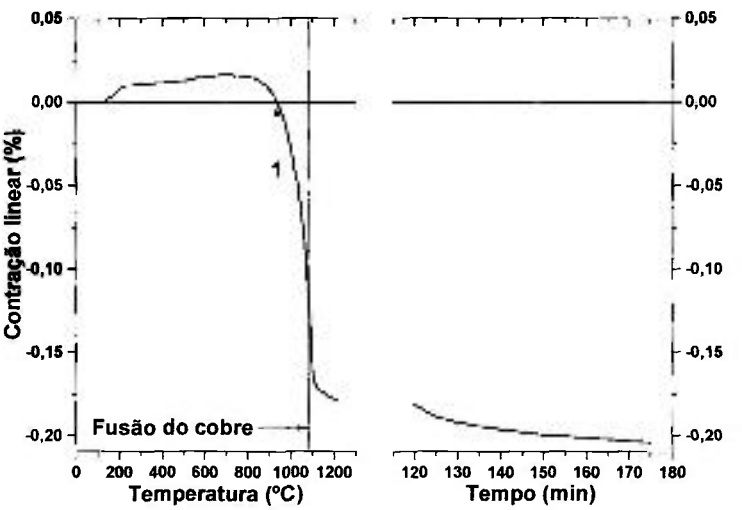


FIGURA 6.81 – Contração linear de uma amostra do pó **PIR2** em função da temperatura e do tempo de sinterização sob taxa de 10 °C/min e atmosfera de H_2.

A taxa de sinterização do pó **PIR2**, mostrada na FIG. 6.82, aumenta rapidamente muito antes do ponto de fusão do cobre. Nesse estágio de sinterização, o cobre já possui plasticidade suficiente para se espalhar por entre as partículas compósitas e para produzir rearranjo dessas partículas por forças de capilaridade. O ponto **2** (próximo de 710 °C) mostra a temperatura na qual a sinterização se sobrepõe ao processo de dilatação térmica. Quando o cobre funde, o líquido surge uniformemente na estrutura favorecendo o contínuo rearranjo das partículas compósitas W-Cu e a dispersão dos grãos de tungstênio na matriz de cobre. Ao atingir a isoterma, o líquido deixa de se infiltrar e diminui a intensidade de rearranjo das partículas. Isto corresponde à diminuição da taxa de sinterização.

A FIG. 6.83 mostra a estrutura de uma amostra do pó **PIR2** sinterizada a 1200 °C por 60 min. Essa estrutura é muito diferente daquela do pó **BR7** preparado com a mesma composição e o mesmo tempo de moagem, mas moído a seco, mostrada na FIG. 6.79. Alguns finos poros fechados e isolados são observados na estrutura. Nenhuma heterogeneidade, tais como "piscinas" de cobre ou aglomerados de partículas de tungstênio é vista, como mostrado a FIG. 6.83. Uma densidade relativa maior que 95 % e densificação próximo de 45 % foram obtidas pelas amostras desse pó sinterizadas com fase líquida (1200 °C por 60 min).

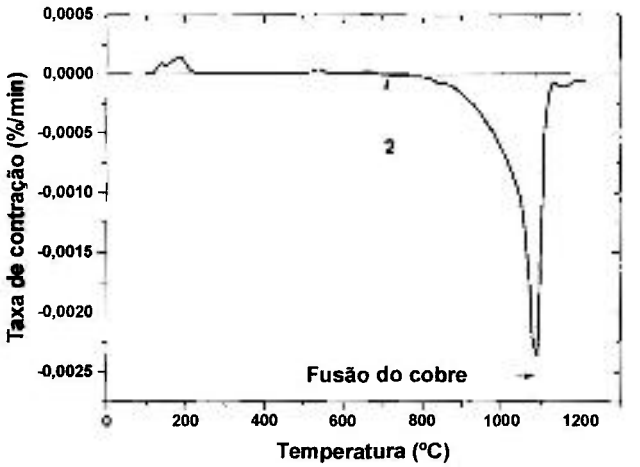


FIGURA 6.82 – Taxa de sinterização de uma amostra do pó **PIR2** em função da temperatura sinterização sob taxa de 10 °C/min e atmosfera de H_2.

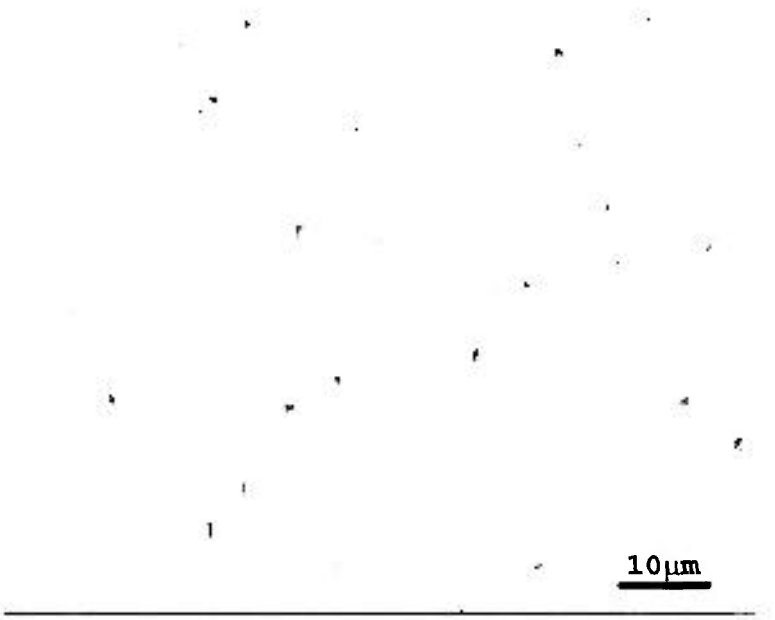


FIGURA 6.83 – Micrografia óptica de uma amostra do pó **PIR2** sinterizada a 1200 °C por 60 min sob taxa de 10 °C/min e atmosfera de H_2 mostrando a fina porosidade remanescente.

A FIG. 6.84 mostra a estrutura de uma amostra do pó **PIR2** sinterizada a 1200 °C por 60 min. Uma estrutura com alta homogeneidade da fase frágil na matriz de cobre foi produzida durante a sinterização desse pó, como mostrado na FIG. 6.84 (a). Ela é semelhante à estrutura dos pós W-Cu nanocristalinos (NC) preparados por moagem de alta energia com pós comerciais de W e Cu e sinterizados com fase líquida[122-124]. Todavia, um menor tamanho dos grãos de tungstênio e uma dispersão mais uniforme desses grãos são produzidos quando se usa pós W-Cu obtidos por decomposição e redução dos pós APT-Cu preparados por moagem de alta energia, conforme mostrado na FIG. 6.84 (b).

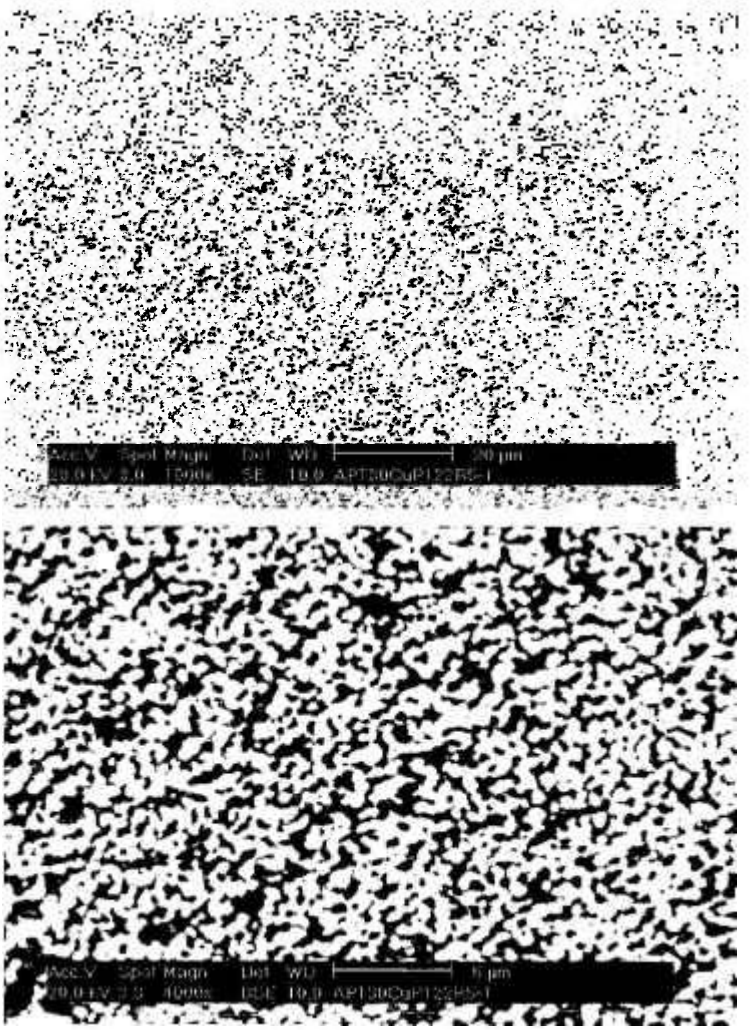


FIGURA 6.84 – Micrografias de uma amostra do pó **PIR2** sinterizada a 1200 °C por 60 min sob taxa de 10 °C/min e atmosfera de H_2 mostrando: (a) a sua homogeneidade; e (b) a forma e o fino tamanho dos grãos de W.

As amostras desse pó obtiveram maior valor de condutividade elétrica (48,5 % IACS) que as amostras do pó **MR1** (27,0 % IACS), ambas sinterizadas a 1200 °C por 60 min. O baixo valor de condutividade elétrica das amostras do pó **MR1** deixa evidente o comprometimento dessa propriedade quando a estrutura do compósito W-Cu apresenta baixa homogeneidade e grande volume de poros.

O percentual de impureza ativadora de sinterização assim como de Fe (0,04 %p), presente em ambos os pós compósitos W-Cu, é muito pequeno. O tamanho dos grãos de tungstênio mostrado na estrutura do pó **PIR2** indica que a ativação da sinterização não é um mecanismo de importância significante, caso ele atue durante a sinterização. Além disso, a alta condutividade elétrica obtidas por essas amostras mostra que a razão principal para a obtenção desses altos valores se deve a alta densificação e a maior homogeneidade da sua estrutura.

6.6 Parte 6: Efeito da técnica de dispersão na sinterização dos pós compósitos W-Cu obtidos pela decomposição e redução por H_2 dos pós APT-30%pCuO

A influência da moagem sobre o pó W-Cu obtido pela decomposição e redução por H_2 do pó contendo APT e CuO e deste sobre a sinterização da sua estrutura é averiguada nesta parte deste capítulo. Os pós APT-30%pCuO foram primeiramente preparados por moagem de alta energia. Em seguida, eles foram decompostos e reduzidos por H_2 para se obter os pós compósitos W-Cu. Os pós de W-Cu mostrados nesta parte têm composição química de 32,57 % em massa de cobre após a decomposição e redução por H_2 dos pós APT-30%pCuO. Informações a respeito das condições de obtenção desses pós são encontradas na parte 3 deste capítulo, a qual trata da redução desses pós. Os resultados referentes à influência da moagem de alta energia nas características dos pós W-Cu, obtidos pela decomposição e redução por H_2 do pó APT-30%pCuO, e destes sobre a sua sinterização são mostrados e discutidos a seguir.

6.6.1 Sinterização dos pós W-Cu obtidos pela decomposição e redução por H_2 dos pós APT-30%pCuO moído a seco em moinho planetário

A FIG. 6.85 mostra a estrutura de uma amostra do pó **OR2** sinterizada a 1200 °C por 60 min. Essa estrutura apresenta alta homogeneidade da fase frágil na matriz de cobre, como mostrado na FIG. 6.85 (a). O tamanho médio dos grãos de tungstênio é muito uniforme e pequeno (em torno de 600 nm), como mostrado na FIG. 6.85 (b). Esse resultado é muito semelhante ao observado na estrutura do pó **PIR2** (FIG. 6.84 (a)). Alguns pequenos e raros poros são observados, indicando que a estrutura é muito densa. Uma densidade relativa de 95 % e densificação próxima de 44 % foram alcançadas pelas amostras desse pó durante a sinterização com fase líquida (1200 °C por 60 min).

A sinterização dos pós compósitos W-Cu obtidos pela decomposição e redução por H_2 tanto do pó APT-Cu como do pó APT-CuO preparado por moagem de alta energia produz estrutura com alta densidade e com finos grãos de tungstênio distribuídos homogeneamente na matriz de cobre, como mostrado nas FIG. 6.84 e 6.85. Os resultados mostram que a rota de obtenção dos pós compósitos W-Cu por moagem de alta energia dos pós de APT com Cu ou com CuO e posterior decomposição e redução por H_2 é viável para produzir ligas de W-Cu com alta densidade e com refinada e homogênea estrutura durante a sinterização com fase líquida.

Quando o APT é moído junto com cobre ou com óxido de cobre em meio úmido no moinho de alta energia, ele é amorfizado após 20 h de moagem, como mostrado nas FIG. 6.8 e 6.12 dos respectivos pós na parte 1 deste capítulo. Além disso, o APT é finamente dividido e altamente distribuído na matriz de cobre durante a moagem, fazendo com que os átomos de tungstênio nele contidos também sejam bem dispersos. Após a decomposição e redução por H_2 desses pós, os pós de W-Cu obtidos possuem finas partículas compósitas W-Cu formadas por nanopartículas de tungstênio dispersas na matriz de cobre.

As partículas compósitas W-Cu produzidas contribuem significantemente para o aumento da sinterização em estado sólido, conforme mostrado na curva da taxa de sinterização da FIG. 6.82. Os contatos dessas partículas são feitos entre as interfaces Cu-Cu. Durante esse estágio de sinterização, a interface Cu-Cu aumenta e produz uma rede de cobre em toda estrutura, fazendo com que a estrutura sinterize como se fosse cobre.

À medida que a temperatura de sinterização aumenta (acima de 1000 °C), a plasticidade do cobre também aumenta. Essa maior plasticidade do cobre contribui para que ele saía cada vez mais das partículas compósitas e preencha a porosidade entre essas partículas. Em conseqüência disso, os grãos de tungstênio dentro das partículas compósitas se aproximam uns dos outros e sinterizam juntos, aumentando o tamanho dos grãos de tungstênio. A saída do cobre das partículas compósitas deixa a estrutura instável, o que produz rearranjo dessas partículas em temperatura abaixo do ponto de fusão do cobre. Isso é correspondente ao aumento (negativamente) da curva de sinterização (FIG. 6.81) antes do ponto de fusão do cobre.

Como o tamanho das partículas de tungstênio dentro das partículas compósitas é muito pequeno, um grande rearranjo e dispersão dessas partículas na matriz de cobre acontecem quando o cobre funde. Isto produz estruturas muito homogêneas e é referido por KIM et al. (1998)[123] como segundo rearranjo de partículas. Todavia, o processo de redistribuição e rearranjo dos grãos de tungstênio na estrutura das ligas de W-Cu ocorre mais tarde quando o pó compósito W-Cu NC é obtido por MAE de pós comerciais de tungstênio e cobre.

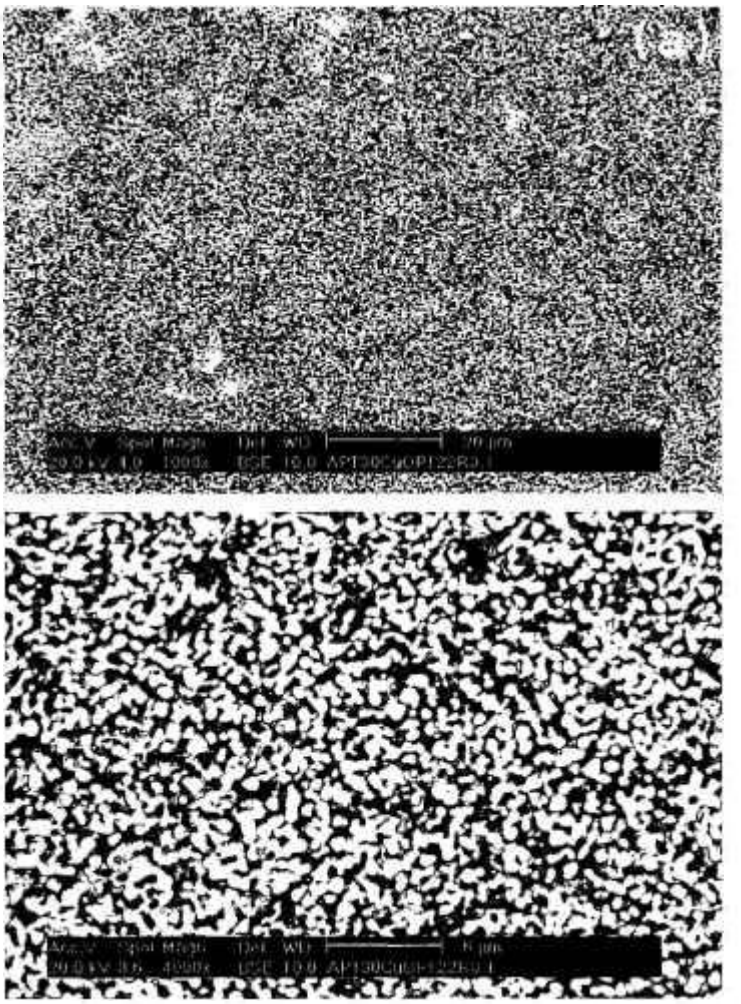


FIGURA 6.85– Micrografias de uma amostra do pó **OR2** sinterizada a 1200 °C por 60 min sob taxa de 10 °C/min e atmosfera de H_2 mostrando: (a) a sua homogeneidade; e (b) a forma e o tamanho dos grãos de W.

6.7 Parte 7: Efeito da técnica de dispersão sobre o comportamento de sinterização dos pós W-30%pCu preparados com tungstênio comercial

Nesta parte deste capítulo são apresentados e discutidos os resultados relacionados ao comportamento de sinterização dos pós W-Cu com composição de 30 % em massa de cobre preparados com pós comerciais de tungstênio e de cobre. Com objetivo de se estudar a influência das técnicas de preparação dos pós W-30%pCu sobre as características dos pós W-Cu e desses sobre a sinterabilidade do material, as técnicas de mistura de pós e de moagem de alta energia foram usadas. Informações a respeito das condições de preparação desses pós são encontradas na parte 2 deste capítulo.

A utilização do tungstênio comercial na preparação do pó W-Cu tem como interesse principal analisar a sinterização do sistema W-Cu quando o pó de W-Cu é obtido por mistura ou moagem de alta energia dos pós comerciais de tungstênio e cobre. Isto serve de parâmetro para se entender a sinterização desse sistema quando o pó de W-Cu é obtido por decomposição e redução simultânea do pó APT-Cu preparados por mistura ou por moagem de baixa e alta energia. Além de servir como base para se verificar a eficiência dessa nova rota de preparação do pó W-Cu. Portanto, os resultados da sinterização desses pós de W-Cu são mostrados e discutidos a seguir.

6.7.1 Mistura mecânica

A FIG. 6.86 mostra a estrutura de uma amostra do pó **S** sinterizada a 1200 °C por 60 minutos. Essa estrutura é formada por largos poros e piscinas de cobre dentro da rede de partículas de tungstênio infiltradas com cobre. Ela é uma típica estrutura dos pós de W-Cu preparados pela técnica convencional de mistura mecânica e sinterizados com fase líquida. Essa estrutura é idêntica aquela do pó **MR1** preparado pela técnica de mistura de pós, mas com pós de tungstênio e composição diferente, como mostrado na FIG. 6.77.

Uma densidade relativa de apenas 72 % e uma densificação de 23 % foram obtidas durante a sinterização das amostras desse pó por 60 min de isoterma a 1200 °C. Esses resultados de densidade e de densificação são maiores que os alcançados pelas amostras do pó **MR1**. Esse pó possui maior quantidade de cobre (37,68 % em massa), porém a estrutura das amostras sinterizadas é muito semelhante a das amostras do pó preparado com pós comerciais de W e Cu. A baixa dispersão das partículas de tungstênio e cobre do pó **MR1** é responsável pela maior aglomeração das partículas de tungstênio inicial e pela menor densidade obtida por esse pó.

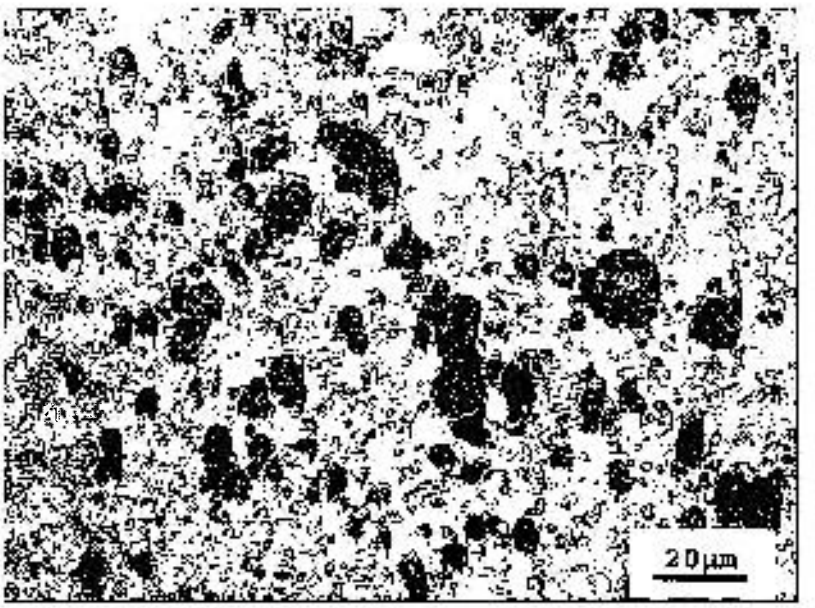


FIGURA 6.86 – Micrografia óptica de uma amostra do pó S sinterizada a 1200 °C por 60 min. sob taxa de 10 °C/min e atmosfera de H_2 mostrando a larga porosidade remanescente.

As "piscinas" de cobre, com forma e tamanho das partículas de cobre, são vistas entre a estrutura formada por grãos de tungstênio (FIG. 6.87 (a)). Os grãos de tungstênio crescem por sinterização em estado sólido, apresentando uma distribuição de tamanho não uniforme e uma forma semelhante a dos pós de W-Cu (FIG. 6.86 (b)), obtidos pela técnica convencional de mistura mecânica e sinterização com fase líquida[35,105].

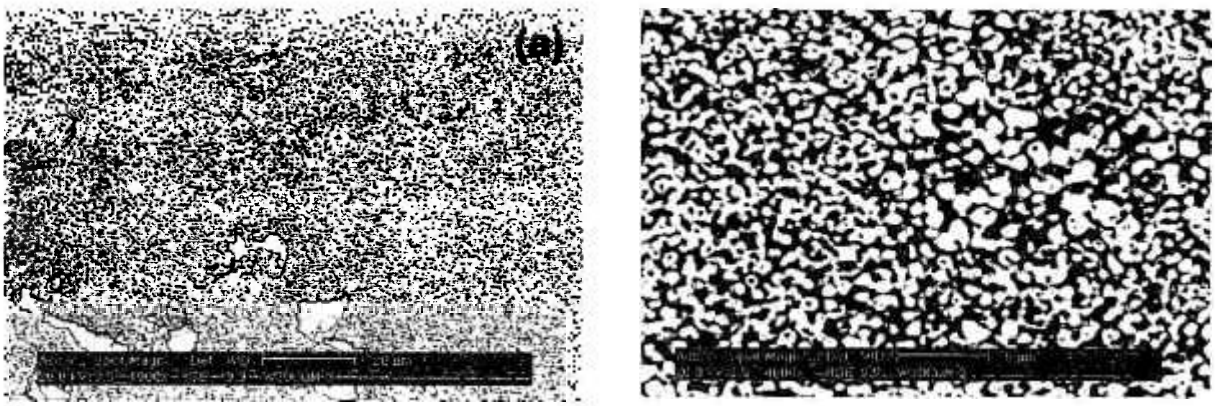


FIGURA 6.87 – Micrografias de uma amostra do pó S sinterizada a 1200 °C por 60 min sob taxa de 10 °C/min e atmosfera de H_2 mostrando: (a) a sua heterogeneidade; e (b) a forma e o tamanho dos grãos de W.

6.7.2 Moagem a seco em moinho planetário

A FIG. 6.88 mostra a variação da densidade e da densificação (em parêntese) das amostras do pó **W** sinterizadas (como indicado pela TAB. 5.8, mostrada no capítulo 5) em função da temperatura de sinterização. A densificação e a densidade aumentam com a temperatura de sinterização e quanto mais próximo da temperatura de fusão do cobre mais rápido é o aumento de ambos os parâmetros de sinterização. Uma densificação de aproximadamente 11 % e uma densidade relativa em torno de 72 % foram obtidas pelas amostras de pó **W** nanocristalino (NC) durante a sinterização em estado sólido (1045 °C). Um rápido aumento na densificação, próximo de 18 %, é detectado entre as amostras 2 e 3, sinterizadas abaixo (1045 °C) e acima (1095 °C) do ponto de fusão do cobre (1084 °C). Isso está relacionado ao intenso rearranjo das partículas que é produzido pelo saída do cobre das partículas compósitas para preencher a porosidade circunvizinha quando a temperatura se aproxima da sua fusão e pelo surgimento do líquido quando o cobre funde. Uma alta densificação (33 %) e densidade relativa (acima de 95 %) foram obtidas pela amostra 5 sinterizada a 1200 °C por 60 minutos.

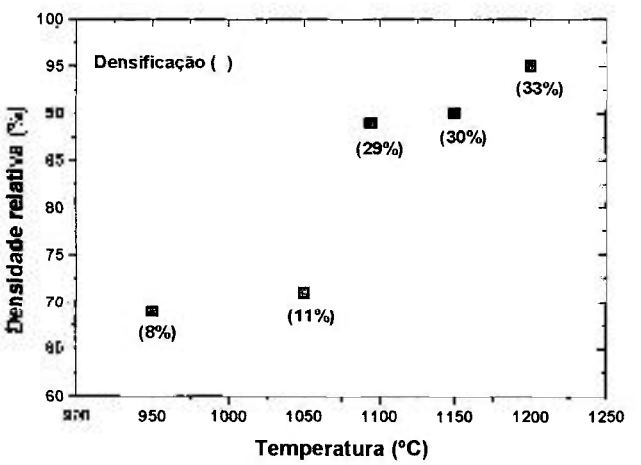


FIGURA 6.88 – A densidade relativa e a densificação em função da temperatura de sinterização das amostras listadas na TAB. 5.8.

A FIG. 6.89 mostra a estrutura da amostra 1 do pó **W** NC sinterizado a 945 °C e com zero tempo sob isoterma. Partículas compósitas W-Cu com mesma forma e tamanho das partículas iniciais (compactadas e sem tratamento térmico) são observadas separadas por porosidade interconectada, como mostrado na FIG. 6.89 (a). As partículas de tungstênio dentro dessas partículas compósitas (FIG. 6.89 (b)) são muito pequenas e difícil

de serem vistas, entretanto algumas delas já são identificadas a essa temperatura de sinterização.

A estrutura verde do pó formado por partículas compósitas W-Cu, diferentemente do pó preparado por mistura mecânica, consiste de partículas de pó formadas por finas partículas de tungstênio altamente dispersa na matriz de cobre (partículas compósitas). As partículas de tungstênio são finamente refinadas e distribuídas na matriz de cobre pelas colisões durante a moagem. Os contatos entre as partículas compósitas acontecem entre o cobre de ambas as partículas. Eles sinterizam juntos, formando uma rede de cobre durante a sinterziação em estado sólido.

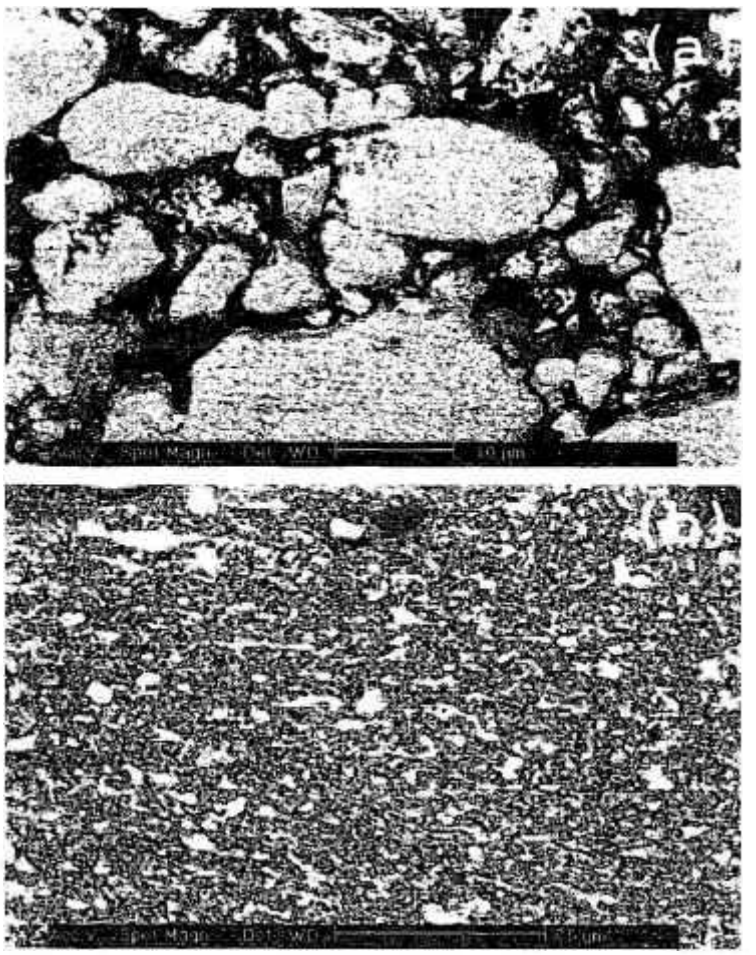


FIGURA 6.89 – Micrografias da amostra 1 do pó **W** NC sinterizada a 930 °C por 0 min sob taxa de 10 °C/min e atmosfera de H_2 mostrando: (a) a porosidade interconectada entre as partículas do pó compósito; e (b) a região interna das partículas compósitas.

Durante a sinterização em estado sólido a 1045 °C, o cobre começa a sair das partículas compósitas e a preencher a porosidade inicial entre essas partículas (FIG. 6.90 (a)). A essa temperatura, o cobre das partículas compósitas aumenta drasticamente a sua

plasticidade e é expulso do volume dessas partículas para superfície, aumentando a área da interface Cu-Cu. A saída do cobre das partículas compósitas para preencher a porosidade ao seu redor é favorecida energeticamente pelo aumento da área de interface Cu-Cu devido ao crescimento da rede de cobre entre essas partículas. O preenchimento por cobre da porosidade entre as partículas aumenta a densidade da estrutura. O cobre ao ocupar o espaço entre as partículas compósitas deixa a estrutura instável, fazendo com que as partículas procurem um novo estado de equilíbrio se rearranjando na estrutura.

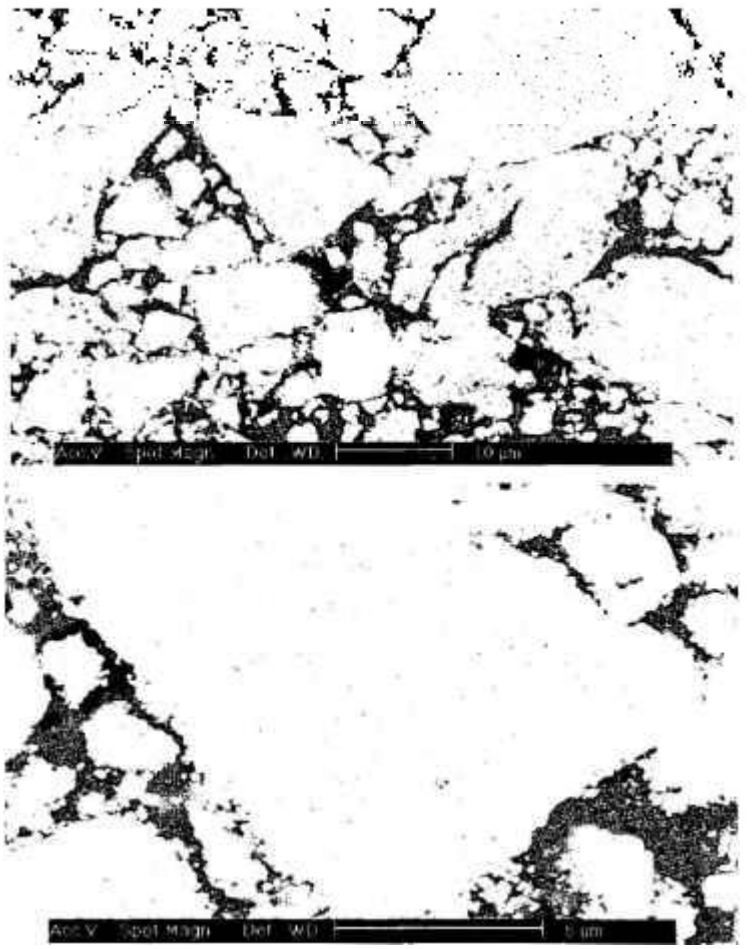


FIGURA 6.90 – Micrografias da amostra 2 do pó **W** NC sinterizada a 1045 °C por 0 min sob taxa de 7,6 °C/min e atmosfera de H_2 mostrando: (a) algumas regiões entre as partículas compósitas preenchidas com Cu; e (b) detalhe do espalhamento do Cu e crescimento das nanopartículas de W dentro das partículas compósitas.

Quando o cobre sai das partículas compósitas para preencher a porosidade ao seu redor, a distância entre os finos grãos de tungstênio é reduzida e o número de contatos entre esses grãos é aumentado. Em conseqüência disso, os grãos de tungstênio sinterizam juntos, aumentando a área de interface W-W e o tamanho desses grãos crescem, como

mostrado na FIG. 6.90 (b). Assim, a energia total da interface do sistema diminui quando a área da interface W-Cu é diminuída e a área das interfaces Cu-Cu e W-W é aumentada. Esses processos são os responsáveis pela alta densificação (11 %) do pó compósito **W** NC durante a sinterização em estado sólido. A intensidade da densificação em estado sólido depende mais do refino e da dispersão das partículas de tungstênio na matriz de cobre que da quantidade de cobre presente no pó.

A FIG. 6.91 mostra a estrutura da amostra 3 sinterizada a 1095 °C sem tempo sob isoterma. Essa estrutura é semelhante a da amostra 2 sinterizada a 1045 °C mencionada anteriormente. Todavia, o crescimento dos grãos de tungstênio dentro das partículas compósitas é mais pronunciado e a porosidade é preenchida cada vez mais pelo cobre que sai das partículas compósitas (FIG. 6.91 (b)).

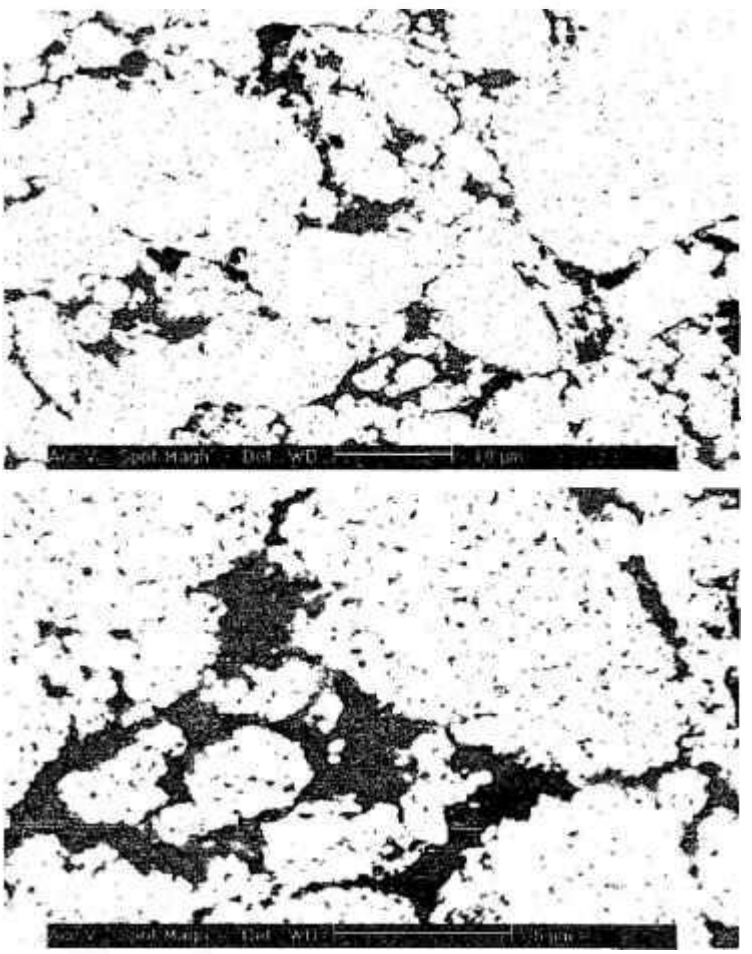


FIGURA 6.91 – Micrografias da amostra 3 do pó **W**.8 NC sinterizada a 1095 °C por 0 min sob taxa de 7,6 °C/min e atmosfera de H_2 mostrando: (a) mais espalhamento do Cu e preenchimento da porosidade entre as partículas compósitas; e (b) detalhe das piscinas de Cu e do crescimento das nanopartículas de W dentro das partículas compósitas

A essa temperatura (1095 °C), o cobre funde e se espalha rapidamente pela estrutura, preenchendo os poros remanescentes e causando um intenso rearranjo das partículas compósitas (FIG. 6.91 (b)). Isso corresponde ao rápido aumento da densidade vista na curva de densidade relativa em função da temperatura de sinterização (FIG. 6.88).

A FIG. 6.92 mostra a estrutura da amostra 5 sinterizada a 1200 °C sob isoterma de 60 min. Uma estrutura com finos poros isolados e densa (mais de 95 % de densidade teórica) é observada. Ela é muito diferente da estrutura do pó **S** (FIG. 6.86) preparado com mesma composição e com pós de mesmo tamanho de partícula, mas por diferente processo.

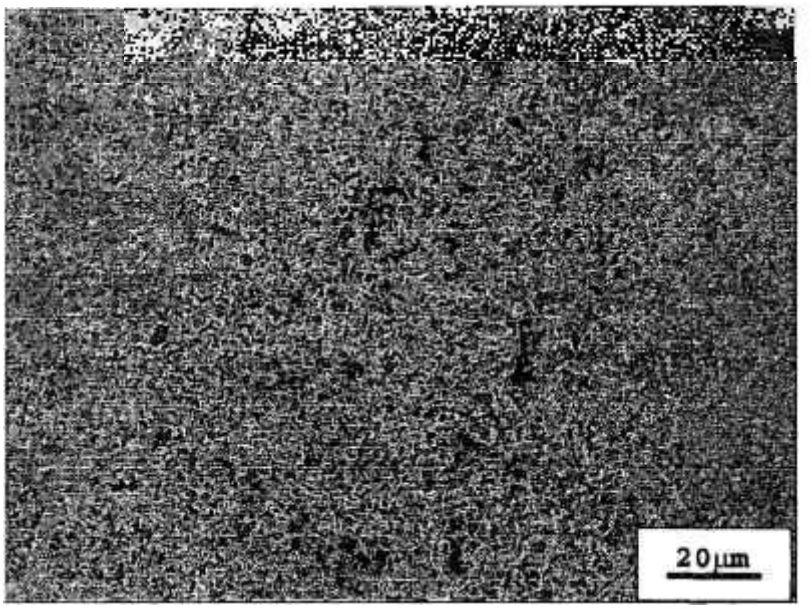


FIGURA 6.92 – Micrografia óptica da amostra 5 do pó **W** sinterizada a 1200 °C por 60 min sob taxa de 10 °C/min e atmosfera de H_2 mostrando a fina porosidade da estrutura.

A FIG. 6.93 mostra detalhes da estrutura da amostra 5 sinterizada a 1200 °C sob isoterma de 60 min. Como visto nessa figura, o tamanho e a forma das partículas compósitas são mantidos pela estrutura dos grãos de tungstênio e o espaço entre essas partículas é preenchido pelo cobre (FIG. 6.93 (a)). Quando a temperatura é aumentada acima do ponto de fusão do cobre, ele funde e o líquido se espalha preenchendo os espaços vazios que ainda restam entre as partículas compósitas.

O surgimento do líquido e a sua movimentação causam rearranjo das partículas compósitas. Segundo KIM et al. (1998) [123], os contatos das partículas de tungstênio dentro dos aglomerados de partículas começam a se romper e a estrutura dos aglomerados de partículas de tungstênio se desintegra durante o rearranjo dessas partículas em temperatura

acima de 1150 °C. Esse processo produz uma distribuição dos grãos de tungstênio dentro da matriz de cobre, tornando a estrutura mais homogênea. Isto é entendido como o segundo rearranjo de partículas durante a sinterização das partículas de pós compósitos W-Cu NC[123,124].

Todavia, esse resultado não foi obtido durante a sinterização do pó compósito **W** NC, como mostrado na FIG. 6.93 (a). A razão para isso pode está relacionada ao ambiente de moagem (moagem a seco). Durante a moagem a seco, o pó é aderido à parede do recipiente. A alta energia de impacto das bolas produz intenso refino das partículas de tungstênio e uma alta dispersão na matriz de cobre. Os cristalitos dessas partículas são reduzidos a tamanho nanométricos, conforme mostrado na TAB. 6.1. A distância entre as finas partículas de tungstênio, dentro das partículas compósitas, é diminuída e o número de contatos entre essas finas partículas é aumentado.

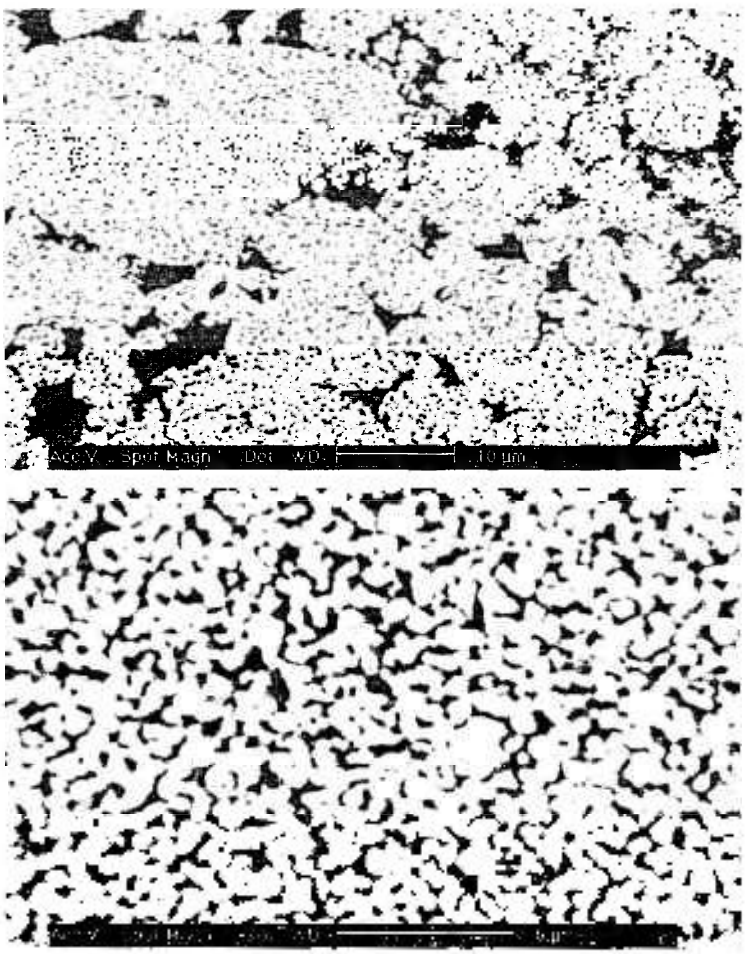


FIGURA 6.93 – Micrografias da amostra 5 do pó **W** NC sinterizada a 1200 °C por 60 min sob taxa de 10 °C/min e atmosfera de H_2 mostrando: (a) Cu muito bem espalhado e pouco porosidade entre as partículas compósitas; e (b) detalhe da região interna das partículas compósitas com aumentado tamanho das nanopartículas de W.

Durante a sinterização em fase sólida, os grãos de tungstênio sinterizam por coalescência, aumentando a área da interface W-W. Isso produz uma rede de grãos de tungstênio ligados por fortes vínculos dentro das partículas compósitas. Um rígido esqueleto de grãos de tungstênio é formado dentro das partículas compósitas. A saída do cobre das partículas compósitas em estado sólido contribui para o crescimento dos grãos de tungstênio (FIG. 6.93 (b)) e, conseqüentemente, para o fortalecimento e aumento do número de contatos da interface W-W através da diminuição da distância entre as sua finas partículas. Quando o cobre funde, o líquido preenche a porosidade remanescente entre as partículas compósitas. A força de pressão capilar, então, produz rearranjo dessas partículas.

O movimento do líquido produz rearranjo das partículas compósitas, mas não tem força suficiente para romper os fortes contatos entre os finos grãos de tungstênio (com tamanho médio estimado em 600 nm), quando o pó compósito W-Cu NC é preparado por moagem a seco. Isso explica a permanência dos aglomerados de partículas de tungstênio dentro da estrutura das amostras do pó **W** NC sinterizadas a 1200 °C sob isoterma de 60 minutos.

6.8 Parte 8: Efeito do ambiente de moagem sobre a sinterização dos pós compósitos W-30%pCu preparados com tungstênio comercial

Nesta parte deste capítulo, a influência de dois ambientes de moagem (a úmido e a seco) sobre as características dos pós compósitos W-30%pCu e desses sobre a sinterabilidade do material é averiguada. Assim como na parte 7 deste capítulo mencionada anteriormente, pós comerciais de tungstênio e de cobre foram usados para preparar o pó compósito W-30%pCu. O interesse desse estudo é saber a eficácia da preparação dos pós W-Cu sobre o aumento de sinterabilidade do sistema W-Cu quando se processa a úmido ou a seco pós comerciais de tungstênio e de cobre juntos em moinho de alta energia. Informações a respeito das condições de preparação desses pós são encontradas na parte 2 deste capítulo. Os resultados relacionados ao comportamento de sinterização dos pós W-Cu com composição de 30 % em massa de cobre preparados a úmido em moinho planetário são mostrados e discutidos a seguir.

6.8.1 Moagem a úmido em moinho planetário

A FIG. 6.94 mostra a contração linear de uma amostra do pó **WI** NC em função da temperatura e do tempo de sinterização. Como visto nessa figura, a contração da sinterização inicia muito cedo. O ponto **1** (em torno de 700 °C) mostra o momento onde a sinterização torna nulo o efeito da dilatação térmica. A partir daí, a sinterização passa a contribuir significantemente para densificação do material. Uma rápida contração é observada quando a temperatura aumenta até o ponto de fusão do cobre. Quando a isoterma da sinterização é alcançada, a contração acontece de forma muito lenta. Isso mostra que o processo de sinterização (rearranjo de partícula) cessou e que a lenta densificação restante é causada pelo preenchimento dos poros remanescentes por cobre líquido. A sinterização em estado sólido contribui com aproximadamente 39 % da contração total para densificação da estrutura, enquanto a sinterização durante a isoterma produz apenas 13 % da contração total.

A curva de sinterização da amostra do pó **WI** NC (FIG. 6.94) preparado com tungstênio comercial apresenta características semelhantes à da amostra do pó **PIR2** (FIG. 6.81). Em ambas curvas, a taxa de sinterização depende da variação da temperatura. Pois, ao atingir a temperatura de isoterma, a sinterização diminui sua ativação, produzindo pequena contração durante esse estágio de sinterização. Uma grande contração é observada durante a sinterização em estado sólido, embora isso ocorra com maior intensidade na

curva de sinterização do pó **PIR2**. Esse pó possui menor tamanho de partículas compósitas. As partículas de tungstênio dentro delas possuem tamanho submicrométrico e alta dispersão na matriz de cobre. Isso contribui para o aumento de densificação desse pó durante a sinterização em estado sólido.

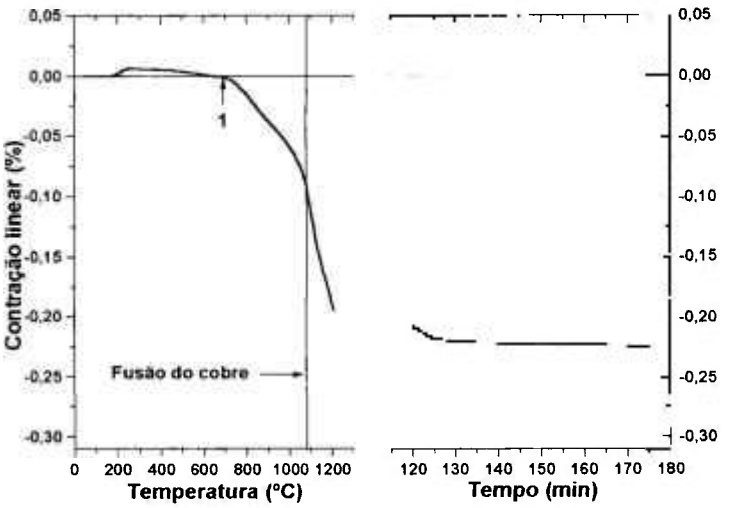


FIGURA 6.94 – Contração linear de uma amostra do pó **WI** NC em função da temperatura e do tempo de sinterização sob taxa de 10 °C/min e atmosfera de H_2.

A FIG. 6.95 mostra a estrutura de uma amostra do pó compósito **WI** NC sinterizada a 1200 °C por 60 minutos. Uma estrutura homogênea com alta densidade e finos poros isolados é produzida durante a sinterização das amostras desse pó. A porosidade vista na estrutura dessas amostras é semelhante à observada na estrutura das amostras do pó **W** NC (FIG. 6.92) preparado com mesma composição e tamanho de partícula, mas processado por moagem a seco. Ela é mais homogênea, embora sua densidade relativa alcance pouco mais de 95 %. Esse resultado é idêntico ao obtido pelas amostras dos pós moídos a seco e sinterizadas nas mesmas condições. Uma maior densificação (41 %) foi obtida pelas amostras do pó moído com líquido, pois a densidade relativa a verde é menor que a das amostras do pó **W** NC moído a seco.

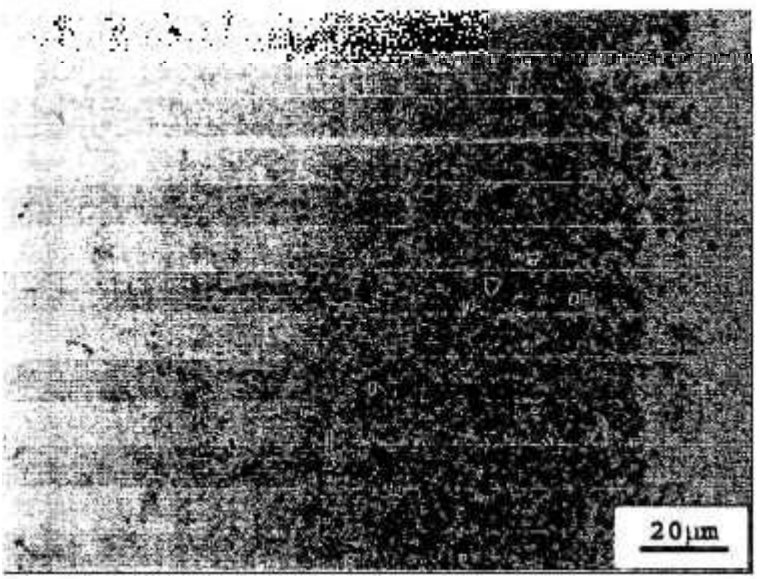


FIGURA 6.95 – Micrografia óptica da amostra do pó **WI** NC sinterizada a 1200 °C por 60 min sob taxe de 10 °C/min e atmosfera de H_2 mostrando a fina porosidade da remanescente.

A FIG. 6.96 mostra detalhe da estrutura da amostra do pó compósito **WI** NC sinterizada a 1200 °C por 60 minutos. Algumas pequenas piscinas de cobre são observadas, mas, diferente da estrutura do pó moído a seco (FIG. 6.93 (a)), os grãos de tungstênio foram dispersos na matriz de cobre durante a sinterização, tornando a estrutura mais homogênea (FIG. 6.96 (a)). Esse resultado sugere que o maior tamanho das partículas compósitas do pó **W** NC moído a seco deve ser o responsável ou contribui de forma marcante para a falta de dispersão dos grãos de tungstênio na estrutura dessas amostras durante a sinterização, como mostrado na FIG. 6.93 (a).

Os pós de W-Cu moídos com líquido em moinho planetário, ao contrário do pó moído a seco, apresentam menor tamanho médio de partículas compósitas, como mostrado no parte 2 deste capítulo. Entretanto, as amostras de ambos os pós, sinterizadas a 1200 °C por 60 min, têm alta densidade relativa (mais de 95 %). A pesar disso, as estruturas são muito diferentes. O tamanho e a forma dos grãos de tungstênio (FIG. 6.96 (b)) também são diferentes. A estrutura desse pó possui grãos de tungstênio com maior tamanho médio (estimado em aproximadamente 1 µm), confirmando a menor efetividade da moagem a úmido sobre refino das partículas de tungstênio.

Durante a sinterização, os grãos de tungstênio crescem, conforme observado nas estruturas das amostras do pó **W** NC sinterizadas entre 945 °C e 1200 °C, mas o maior tamanho dos grãos de tungstênio observado na estrutura das amostras do pó moído a úmido pode ser devido ao menor refino das partículas de tungstênio durante a moagem desse pó.

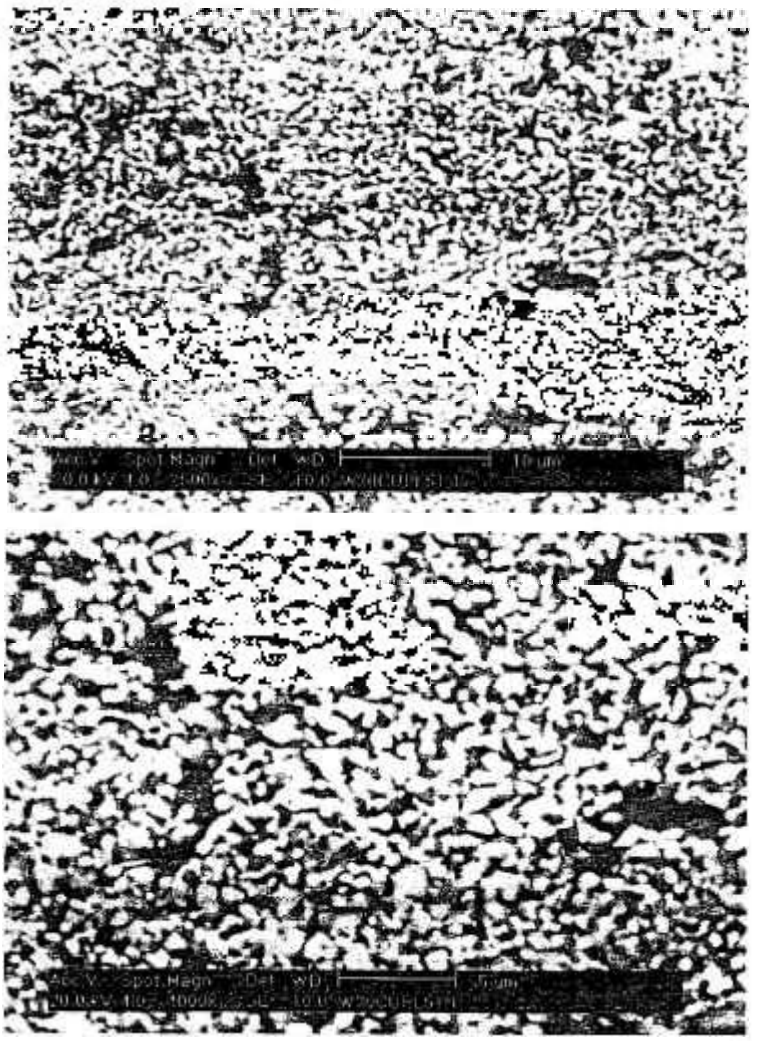


FIGURA 6.96 – Micrografias de uma amostra do pó **WI** NC sinterizado a 1200 °C por 60 min sob taxe de 10 °C/min e atmosfera de H_2 mostrando: (a) a sua homogeneidade; (b) a forma e o tamanho dos grãos de W.

6.9 Parte 9: Comportamento de densificação dos pós compósito W-Cu nanocristalinos durante a sinterização.

O comportamento de sinterização dos pós compósitos W-Cu nanocristalinos preparados por MAE é diferente da sinterização com fase líquida dos pós W-Cu preparados convencionalmente por mistura ou por moagem em moinho de bolas.

Durante a sinterização dos pós compósitos W-Cu nanocristalinos preparados por MAE, dois estágios de rearranjos de partículas são responsáveis pelo desenvolvimento da microestrutura e a sua densificação, conforme sugerem recentes pesquisas[123.124]. Os resultados obtidos neste trabalho concordam que dois estágios de rearranjos são responsáveis pela densificação dos pós compósitos W-Cu, mas mostram também que este modelo não se aplica de forma universal para todos os pós compósitos W-Cu nanocristalinos preparados por MAE.

As FIG. 6.89-6.93 mostram que o primeiro rearranjo ocorre durante a sinterização em fase sólida. As partículas compósitas são rearranjadas na estrutura após a saída do cobre destas partículas para preencher a porosidade circunvizinha. Isto resulta em alta densificação da estrutura durante esse estágio de sinterização. O crescimento dos grãos de tungstênio por sinterização em estado sólido é observado, mas a forma das partículas do pó nas amostras sinterizadas não sofre mudança significativa da forma do pó inicial.

O segundo rearranjo ocorre durante a sinterização com fase líquida. Após a fusão do cobre, o líquido se espalha, preenchendo a porosidade remanescente entre as partículas compósitas, e a força de pressão capilar produz um rápido e intenso rearranjo destas partículas, conforme mostrado nas FIG. 6.73 e 6.82. A movimentação do líquido e o rearranjo das partículas compósitas rompem os contatos existentes entre os grãos de tungstênio, produzindo sua distribuição pela estrutura. O rearranjo dos grãos de tungstênio conduz a uma alta dispersão das fases constituintes durante a sinterização com fase líquida.

Este processo foi observado durante a sinterização dos pós compósitos W-Cu nanocritalinos obtidos a partir da decomposição e redução dos pós APT-Cu e dos pós comerciais de W e Cu preparados a úmidos por MAE, como mostrado nas FIG. 6.84 e 6.96. Todavia, o rearranjo dos grãos de tungstênio não foi observado durante a sinterização até 1200 °C sob isoterma de 60 minutos dos pós compósitos W-Cu preparados com pós comerciais de W e Cu a seco em moinho de alta energia, como visto na 6.93.

A moagem a seco deve diminuir a distância entre as partículas de tungstênio dentro da matriz de cobre. Durante a sinterização em fase sólida, esses grãos sinterizam juntos, produzindo um rígido esqueleto de tungstênio dentro das partículas compósitas. Quando o

cobre líquido surge, estas partículas se rearranjam, mas a interface W-W continua crescendo. A movimentação do cobre líquido e a força de pressão capilar não são suficientes para desintegrar os grãos de tungstênio da forma de partícula compósita primária. Por isso, a estrutura de grãos de tungstênio permanece segregada na forma de partícula compósita e ocorre um significante crescimento desses grãos durante a sinterização com fase líquida. A FIG. 6.97 (a-b) mostra dois esquemas do comportamento de densificação dos pós compósitos W-Cu nanocristalinos preparados por MAE.

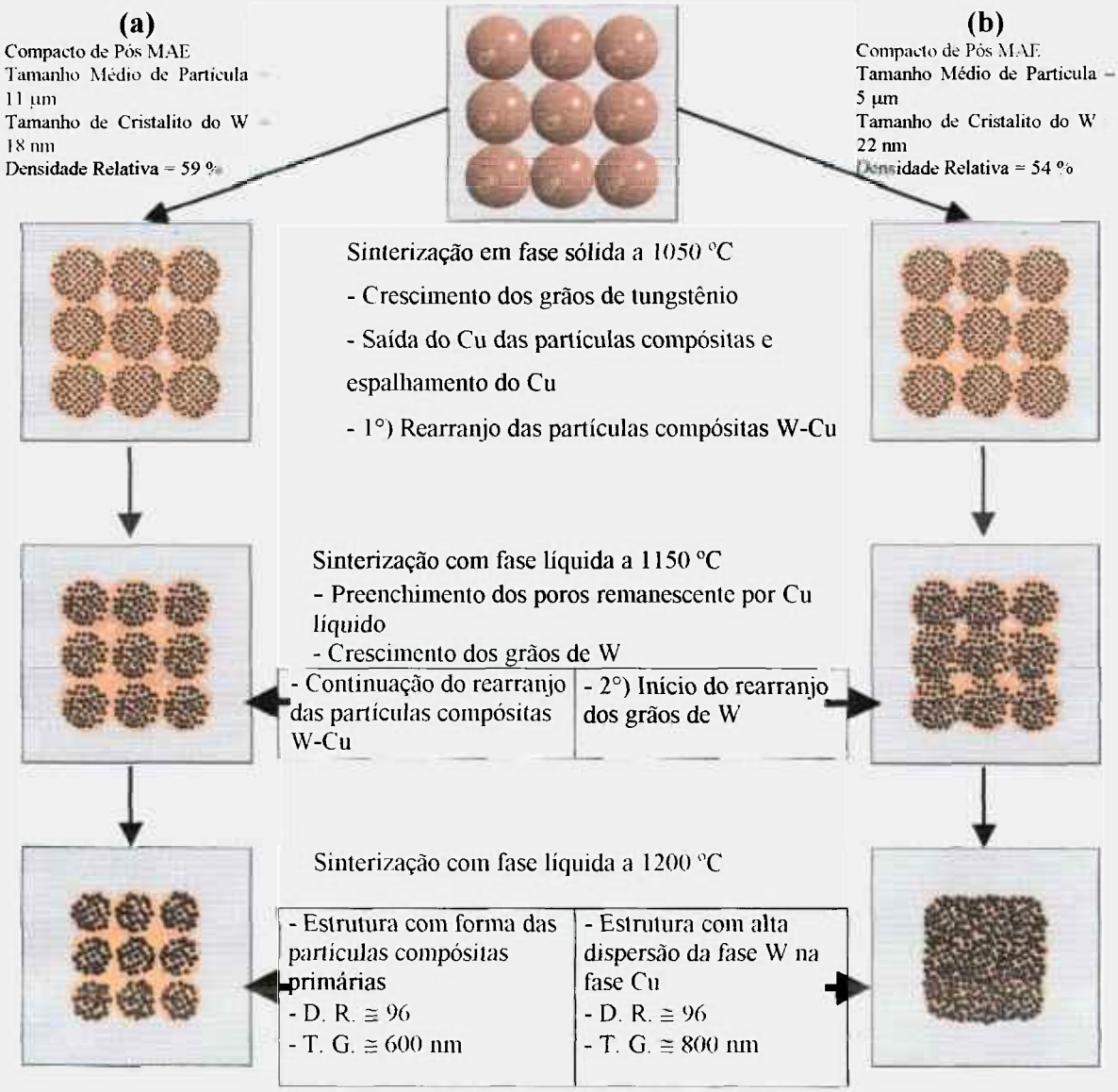


FIGURA 6.97 – Modelos esquemáticos do comportamento de densificação dos pós compósitos W-Cu nanocristalinos preparados por MAE.

A FIG. 6.97 (a) mostra que apenas as partículas compósitas se rearranjam durante a sinterização de pós compósitos W-Cu nanocristalinos, quando a MAE diminuir a distância

entre as partículas de tungstênio dentro da matriz de cobre. A desintegração dos grãos de tungstênio da estrutura de partícula compósita e a sua distribuição pela estrutura ocorre durante o segundo rearranjo dos pós compósitos W-Cu nanocristalinos, desde que um rígido esqueleto de tungstênio não seja formado durante a sinterização em fase sólida, como mostrado na FIG. 6.97 (b).

7 CONCLUSÕES

7.1 Efeito da técnica de dispersão nas características dos pós APT-Cu e APT-CuO

- A moagem a seco dos pós de APT e Cu em moinho de bolas convencional por longo período, assim como a moagem dos pós de APT e CuO em moinho planetário usando o mesmo ambiente de moagem, resulta na formação de partículas compósitas e heterogeneidades de cobre após a sua decomposição e redução por H_2. A fase APT é amorfizada após 60 h de moagem em ambos os moinhos.
- A moagem a úmido dos pós de APT e Cu ou de APT e CuO em moinho planetário por longo período produz pequenas partículas que contêm partículas de tungstênio muito finas dispersas na fase dúctil de cobre, as partículas compósitas, após a sua decomposição e redução por H_2. A fase APT é amorfizada muito mais cedo, após 20 h, quando a moagem é efetuada em meio úmido.
- As fases Cu e CuO permanecem cristalinas durante a moagem de baixa e de alta energia dos pós de APT e Cu ou de APT e CuO por 122 h, mas a diminuição no tamanho dos seus cristalitos foi detectada pelo alargamento dos seus picos de difração.
- A mistura mecânica produz baixa dispersão das partículas de APT e Cu. Como conseqüência disso, partículas de W e Cu são distribuídas heterogeneamente após a decomposição e redução desses pós. A mistura de pós ocorre sem atuação dos processos de deformação, soldagem a frio e fratura das partículas, o que impede a formação de partículas compósitas.
- As partículas compósitas APT-Cu são formadas pela deformação das partículas de cobre, juntamente com a fratura e deformação das partículas de APT, a contínua soldagem a frio das placas de cobre com APT e a fragmentação dessas placas causadas pelo encruamento dessas fases durante as sucessivas colisões.

7.2 Efeito da técnica de dispersão nas características dos pós W-Cu

- A moagem a úmido dos pós de W e Cu em moinho planetário por longo período produz partículas compósitas, mas o tamanho médio dessas partículas é significantemente menor que o obtido pelas partículas dos pós moídos a seco.
- As partículas compósitas W-Cu são formadas pela deformação das partículas de

cobre, a contínua fratura das partículas de tungstênio e sua inserção nas placas de cobre e a fragmentação das placas causadas pelo encruamento do cobre devido às sucessivas colisões.

7.3 Sinterização dos pós de APT-Cu com simultânea decomposição e redução por H_2

- A eliminação da água, da amônia e do óxido de tungstênio durante a sinterização com simultânea decomposição e redução das amostras dos pós APT-Cu produz trincas na estrutura dessas amostras. Porém, o cobre consegue fechá-las durante a sinterização com fase líquida. Elas são causadas pela rápida saída da água e da amônia e do óxido de tungstênio quando se usa taxa de aquecimento de 10 °C/min. O emprego de uma menor taxa de aquecimento durante a saída desses compostos (até 900 °C) pode evitar o surgimento de tais trincas.
- Uma grande contração ocorre durante a sinterização, principalmente pela decomposição da água e da amônia e a redução do óxido de tungstênio. Apesar disso, a forma dimensional das amostras é mantida.
- Amostras sinterizadas a 1200 °C por 60 min alcançam densidade relativa de 96 % e exibem alta homogeneidade da estrutura com um fino tamanho dos grãos de tungstênio.

7.4 Sinterização dos pós W-Cu obtidos por decomposição e redução por H_2 dos pós APT-Cu e APT-CuO

- Os pós preparados por mistura são formados por partículas de W e Cu heterogeneamente dispersas. A densificação em estado sólido ocorre se uma rede de partículas de cobre é formada e sinterizam juntas. No estado líquido, o cobre líquido se espalha nos finos poros entre as partículas de tungstênio e promove o rearranjo dessas partículas. Como o cobre é heterogeneamente distribuído durante a preparação do pó, o líquido surge heterogeneamente, produzindo rearranjos não uniformes na estrutura. Além disso, largos poros são formados quando o cobre funde por causa da infiltração do líquido nos poros ao seu redor.
- Os pós formados por partículas compósitas exibe alta sinterabilidade e um comportamento de sinterização diferente. No estado sólido, a fase cobre presente em cada partícula compósita começa a sinterizar, formando um pescoço de cobre. A saída da fase cobre das partículas compósitas aumenta o crescimento desses pescoços e produz uma instabilidade na estrutura.

- O rearranjo das partículas compósitas inicia próximo do ponto de fusão do cobre e tem sua intensidade máxima quando o líquido é formado. Há crescimento dos grãos de tungstênio durante o processo de sinterização e o rearranjo desses grãos inicia quando o cobre funde.
- O espalhamento do cobre em estado sólido e o rearranjo das partículas após a fusão do cobre são os principais contribuintes para densificação. Durante o aquecimento até 1200 °C, a estrutura alcança quase toda densificação devido o espalhamento do cobre líquido e o rearranjo das partículas de tungstênio, mas quando a isoterma é alcançada, a infiltração do líquido perde força e o fechamento dos poros remanescente ocorre de forma muito lenta.
- Os pós compósitos APT-Cu sinterizados com simultânea decomposição e redução apresentam o mesmo comportamento de sinterização dos pós compósitos W-Cu obtidos por decomposição e redução desses pós.

7.6 Sinterização dos pós W-Cu preparados com pós comerciais de tungstênio e cobre

- A estrutura do pó moído a seco sinterizada tanto em estado sólido como em fase líquida tem características de uma estrutura verde. A forma das partículas compósitas é mantida, porém os grãos de tungstênio cresceram e o cobre preencheu os espaços ao redor dessas partículas.
- Quando o cobre aumenta sua plasticidade, ele sai das partículas compósitas para aumentar a área de interface Cu-Cu através do crescimento dos pescoços de cobre que ligam essas partículas. Os grãos de tungstênio dentro das partículas compósitas sinterizam juntos e crescem. Esses mecanismos promovem a segregação das fases bem dispersas W e Cu produzidas pela MAE.
- A estrutura do pó moído a úmido sinterizada em fase líquida é diferente. Durante a sinterização, os grãos de tungstênio são dispersos na estrutura, assim como ocorre nas estruturas sinterizadas dos pós W-Cu obtidos por decomposição e redução dos pós APT-Cu.
- A moagem a seco desse pó deve produzir uma maior dispersão das partículas de tungstênio na fase dúctil de cobre, de forma a diminuir a distância e aumentar os contatos entre essas partículas dentro das partículas compósitas. Isso produz fortes contatos entre as partículas de tungstênio durante a sua sinterização, impedindo a quebra dos agregados de grãos de tungstênio e a sua dispersão.

8 SUGESTÕES

Os resultados dos experimentos desenvolvidos neste trabalho mostram que a densidade final das amostras sinterizadas de W-Cu é fortemente dependente da técnica de preparação do pó e que a moagem de alta energia de pós de APT-Cu e de APT-CuO conduz a obtenção de pós compósitos W-Cu formados por submicrométricas de tungstênio dispersas na fase cobre após a decompósição e redução por H_2 desses pós. O trabalho mostrou também que pós constituídos por partículas compósitas W-Cu levam a grande densificação devido a excelente distribuição do cobre pela estrutura.

Uma sugestão é continuar a explorar a técnica da moagem de alta energia dos pós APT-Cu ou APT-CuO para obtenção de partículas compósitas por meios mecânicos, uma vez que o trabalho apontou a grande vantagem de se trabalhar com esse tipo de pó. Esses pós podem ser usados para preparar amostras através da moldagem de pó por injeção. É preciso, então, que a retirada da massa orgânica, a decomposição e redução por H_2 e o comportamento de sinterização desses pós sejam estudados para que seja possível produzir compactos do compósito W-Cu com alta densidade e livres de defeitos.

Outra sugestão possível, é estudar a remoção da massa orgânica das amostras conformadas através da moldagem de pó por injeção junto com a decomposição e redução por hidrogênio dos pós APT-Cu ou APT-CuO sob plasma.

A sinterização por plasma de amostras compactadas uniaxialmente ou conformadas através de moldagem de pó por injeção dos pós compósitos APT-Cu ou APT-CuO também é outra sugestão que pode ser viabilizada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 DESFORGES, C. D. Sintered materials for electrical contacts. *Powder Metall*urgy, n. 3, p. 138-144, 1979.

2 ASM Committee on Electric Contact Materials. *Electric contact materials*. In: ASM Metals Handbook. (Ed.). Park, OH, 1984. v. 3, p. 662-694.

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

4 FARAGO, C. P. *Metal-graphite brushes*. In: ASM Metals Handbook. (Ed.) *Powder systems and applications*. Park, OH, 1984. v. 7, p. 634-636.

5 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.

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

7 LEZANSKI, J.; RUTKOWSKI, W. Infiltration of a liquid in sintered tungsten – three stages of infiltration. *Powder Metallurgy International*. v. 19, n. 2, p. 29-31, 1987.

8 YANG, B.; GERMAN, R. M. Powder injection molding and infiltration sintering of superfine grain W-Cu. *Int. J. Powder Metall.*, v. 33, n. 4, p. 55-64, 1997.

9 YANG, B.; GERMAN, R. M. Study on powder injection molding ball milled W-Cu powders. In: INT. CONFERENCE ON TUNGSTEN AND REFRACTORY METALS, oct. 17-19, 1994, Mclean. *Proceedings of the second International Conference on Tungsten and Refractory Metals*. Mclean, 1994. p. 237-244.

10 SEPULVEDA, J. L.; VALENZUELA, L. A. Brush wellman advances Cu/W technology. *Metal Powder Report*, june, p. 24-27, 1998.

11 CHONGLIANG, Q.; ENXI, W.; ZHIQIAG, Z.; YUHUA, Z. A study on fine grain W-Cu electrode material with high homogeneity. In: *Proceedings of the 13th International Plansee Seminar*, Reutte, 1993. v. 1, p. 461-470.

12 KIM, D.-G.; LEE, K. W.; KIM, Y. D. Fabrication of nanostructural W-Cu powder using W-CuO mixture. In: ADVANCES IN POWDER METALLURGY & PARTICULATE MATERIALS, June 16-21, 2002, Orlando. *Proceedings of the World Congress on Powder Metallurgy & Particulate Materials*, Orlando:MPIF, 2002. p 165-170.

13 HONG, S.-H.; KIM, T.-H.; KIM, B.-K. Fabrication of W-10Cu alloy with high thermal conductivity. In: ADVANCES IN POWDER METALLURGY & PARTICULATE MATERIALS, June 16-21, 2002, Orlando. *Proceedings of the 2002 World Congress on Powder Metallurgy & Particulate Materials*. Orlando, 2002. p. 180-190.

14 KIM, B. K.; HONG, S. H. Densification of W-Cu nanocomposite. In: *Proceedings of the Powder Metallurgy World Congress*, Kyoto:JSPPM, 2000. v. 1, part. 1, p. 682-685.

15 KIM, B. K.; CHOI, C. J. Fabrication of nanostructured powders by chemical processes. *Scripta Materialia*. n. 44, p. 2161-2164, 2001.

16 COSTA, F. A. Estuda da sinterização de ligas de W-Cu. 2000. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

17 COSTA, F. A.; SILVA, A. G. P.; GOMES, U. U. Pó W-Cu constituído por partículas compósitas e seu método de preparação. BR n. PI 0000924-5, 22 mar. 2000.

18 PARK, S. W.; KIM, S.W.; MOON, I. H. Effect of tungsten particle size on electrical properties of liquid phase sintered W-Cu composites. In: ADVANCES IN POWDER METALLURGY & PARTICULATE MATERIALS, June 16-21, 2002, Orlando. *Proceedings of the 2002 World Congress on Powder Metallurgy & Particulate Materials*. Orlando, 2002. p. 84-88.

19 HONG, M.-H.; LEE, S.; KIM, E.-P.; SONG, H.-S.; NOH, J.-W.; KIM, Y.-W. Densification behavior of ball-milled W-Cu composite powder. In: *Proceedings of the13th International Plansee Seminar*, Reutte, 1993. p. 451-460.

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

21 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.

22 RYU, S. S.; KIM, Y. D.; MOON, I. H. Dilatometric analysis on the sintering behavior of nanocrystalline W-Cu prepared by mechanical alloying. *J. of Alloys and Compounds*, v. 335, p. 233-240, 2002.

23 COSTA, F. A.; AMBROZIO FILHO, F.; LIMA, N. B.; GOMES, U. U.; ALVES JUNIOR, C.; SILVA, A. G. P.; RODRIGUES, D. Comportamento de densificação do pó compósito W-Cu constituído por nanocristalitos de tungstênio. In: *Proceedings do XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Natal, 2002. p. 2020-2026.

24 SANTOS, C. A. *Compactação e sinterização de compósitos de cobre-grafite para uso em contatos elétricos*. 1998. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes (RJ).

25 HOYER, N. S. *Electrical Contacts*. In: ASM Metals Handbook. (Ed.). *Powder systems and applications*. Park, OH, 1984. v. 7, p. 630-4.

26 LASSNER, E.; SCHUBERT, W. D. *Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds.* LASSNER, E.; SCHUBERT, W. D. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. p. 270-281.

27 GERMAN, R. M. *Powder metallurgy science*. In: GERMAN, R. M. *Shaping and compaction*. Princeton: MPIF, 1994. p. 191-240.

28 PINK, E.; ECK, R. Refractory metals and their alloys. In: CAHN, R. W.; HAASEN P.; KRAMER, E. J. *Materals science and technology: a comprehensive treatment*. Reutte, Austria. Metallwerk plansee Ges. m. b. H., 1996, v. 8, cap. 10, p. 589-641.

29 Powder metallurgy electrical contact materials. In: ASM Handbook. (Ed.) *Powder metal technologies and applications*. Materials Park, OH, 1998. v. 7, p. 1022-1030.

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

31 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.

32 GOMES, U. U. *Tecnologia dos Pós: Fundamentos e Aplicações*. Natal, RN: Editora Universitária, 1995.

33 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.

34 LASSNER, E.; SCHUBERT, W.-D. *Tungsten, Tungsten Alloys and Tungsten Compounds*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, v. A 27, p. 228-266, 1996.

35 UPADHYAYA, A.; GERMAN, R. M. Densification and dilation of sintered W-Cu alloys. *Int. J. of Powder Metallurgy,* v. 34, nº 2, p. 43-55, 1998.

36 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.

37 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.

38 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.

39 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.

40 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.

41 KIM, D. G.; SHIM, W-S.; KIM, J. S.; KIM, Y. D.; MOON, I-H. Fabrication of W-Cu nanocomposite by reduction of WO_3-CuO. In: *Proceedings of the 15th International Plansee Seminar*, Reutte, 2001, v. 1, p. 60-64.

42 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.

43 WANG, F. F. Y. In: Advances in Powder Technology: CHIN, G.Y., Metals Park, OH: *American Society for Metals*, 1982, p. 39-51.

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

45 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.

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

47 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.

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

49 BENJAMIN, J. S. Mechanical Alloying. *Scientific American*, v. 234, n. 5, p. 40-48, 1976.

50 BENJAMIN, J. S. Mechanical Alloying – A Perspective. Metal Powder Report, v. 45, n. 2, p. 122-127, 1990.

51 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.

52 BAIKALOVA, Y. V.; LOMOVSKY, O.I. Solid state synthesis of tungsten carbide in an inert copper matrix. *Journal of Alloys and Compounds*, nº 297, p. 87-91, 2000.

53 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.

54 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.

55 KECSKES, L.; TREXLER, M.; KLOTZ, B.; CHO, K.; DOWDING, R. Mechanical alloying effects in ball-milled W-Cu composites. In: ADVANCES IN POWDER METALLURGY & PARTICULATE MATERIALS, may 30-june 03, 2000, New York. Proceedings of the International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials. New York, 2000. p. 125-137.

56 ASLANOGLU, Z.; KARAKAS, Y.; OVECOGLU, M. L. Switching performance of W-Ag electrical contacts fabricated by mechanical alloying. *Int. J. Powder Metallurgy*, v. 36, n. 8, p. 35-43, 2000.

57 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.

58 ARAÚJO, E. G.; LEAL NETO, R, M.; PILLIS, M. F.; AMBROZIO FILHO, F. High energy ball mill processing. *Materials Science Forum*. v. 416-418, p. 128-133, 2003.

59 GAVRILOV, D.; VINOGRADOV, O. Shaw WJD. In: Poursartip A, Street K, editors. Proc. Inter. Conference on Composite Materials, ICCM-10, 1995. v. 3, p.11.

60 TAKACS, L.; PARDAVI-HORVATH, M. Nanocomposite formation in the Fe_3O_4-Zn system by reaction milling. *J. Appl. Phys*. n. 75 (10), p. 5864-5866, 1994.

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

62 RAWERS, J. C. Study of mechanical alloying nanocrystalline iron powder. *J. of Materials Synthesis and Processing*, v. 3, nº 1, p. 69-79, 1995.

63 BENJAMIN, J. S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. *Metallurgical Transactions*, v. 1, p. 2943-2951, 1970.

64 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.

65 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.

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

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

68 GAFFET, E. Dynamic equilibrium induced by ball milling in the Ni-Zr system. Materials Science and Engineering, A119, p. 185-197, 1989.

69 MATTEAZZI, P.; CAER, G. L.; MOCELLIN, A. Synthesis of nanostructured materials by mechanical alloying. *Ceramics International*, n. 23, p. 39-44, 1997.

70 FECHT, H. J.; HELLSTERN, E.; FU, Z.; JOHNSON, W. L. Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling. *Metallurgical Transactions A*, v. 21A, p. 2333 – 2337, 1990.

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

72 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.

73 LEE, J.-S.; YOON, E.-S.; YU, J.-H. Sintering behaviour of the PIMed W-Cu nanocomposite powder. In: POWDER METALLURGY WORLD CONGRESS, october 18-22, 1998, Granada. Proceedings of the Powder Metallurgy World Congress Powder Injection Moulding. Granada: EPMA, 1998. v. 3, part. 1, p. 57-62.

74 YU, J. H.; KIM, T. H.; LEE, J. S. Particle growth during liquid phase sintering of nanocomposite W-Cu powder. *NanoStructured Materials*, v. 9, p. 229-232, 1997.

75 COSTA, F. A.; FRANCISCO AMBROZIO, F.; SILVA, A. G. P.; GOMES, U. U. Efeito da moagem de alta energia, realizada em moinho planetário, na sinterização do compósito W-Cu. In: II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 12-16 agosto, 2002, João Pessoa. p. 01-10.

76 COSTA, F. A.; SILVA, A. G. P.; GOMES, U. U. Pó constituído por partículas compósitas do tipo cerâmica-matriz metálica e metal-matriz metálica e seu método de preparação. BR n. PI 0001430-3, 03 mai. 2000.

77 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.

78 VELTL, G.; SCHOLZ, B.; KUNZE, H.-D. Amorphization of Cu-Ta alloys by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering*, A134, p. 1410-1413, 1991.

79 PATEL, A. N.; DIAMOND, S. The effects of non-equilibrium processing in the development of copper alloys. *Materials Science and Engineering*, n. 98, p. 329-334, 1988.80

80 KIM, S.-W.; RYU, J.-S.; MOON, I.-H. Ball milling effect on the powder caracteristics in metal injection molding of W-Cu powder. In: ADVANCES IN POWDER METALLURGY & PARTICULATE MATERIALS, may 30-june 03, 2000, New York. *Proceedings of the International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials*. New York, 2000. p. 101-111.

81 JOHNSON, J. L.; HENS, K. F.; GERMAN, R. M. W-Cu and Mo-Cu for microelectronic packaging applications: processing fundamentals. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON TUNGSTEN AND REFRACTORY METALS, oct. 17-19, 1994, Mclean. *Proceedings of the second International Conference on Tungsten and Refractory Metals*. Mclean, 1994. p. 245-252.

82 YOON, E.-S.; LEE, J.-S.; YU, J.-H. Gas evolution and microstructure development during sintering of the PIMed W-Cu nanocomposite powder. In: *Proceedings of the Powder Metallurgy World Congress*. Kyoto: JSPPM, 2000. v. 1, part. 1, p. 693-696.

83 PETZOLDT, F.; KNÜWER, M.; WICHMANN, K.-H.; CRISTOFARO, N. D. Metal-injection molding of tungsten and molybdenum copper alloys for microelectronic packaging. In: *Proceedings of the International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials*. may 13-17, 2001, New Orleans: MPIF, 2001. p. 118-125.

84 KNÜWER, M.; MEINHARDT, H.; WICHMANN, K.-H. Injection molding tungsten and molybdenum copper alloys for microelectronic housings. In: *Proceedings* of the *15th International Plansee Seminar*. Reutte, 2001, vol. 1, p. 44-59.

85 OKUYAMA, K. SINTERING. In: GOTOH, K.; MASUDA H.; HIGASHITANI, K. (Ed.). *Powder Technology Handbook*. New York: MARCEL DEKKER, INC, 1997. v. 1, Cap. II.11. p. 193-200.

86 SILVA, A. G. P.; ALVES JÚNIOR, C. Teoria de sinterização por fase sólida: uma análise crítica de sua aplicação. *Cerâmica*, v. 44, n. 289, p. 171-176, 1998a.

87 SILVA, A. G. P.; ALVES JÚNIOR, C. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. *Cerâmica*, v. 44, n. 290, p. 225-232, 1998b.

88 GERMAN, R. M. *Sintering theory and practice*. 1.ed. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc., 1996.

89 GERMAN, R. M. *Powder injection molding*. Princeton, New Jersey: MPIF, 1990. p. 352-366.

90 GERMAN, R. M. *Injection molding of metals and ceramic*. Princeton, New Jersey: MPIF, 1997, cap. 8, sintering. p 218-230.

91 JOHNSON, J. L.; GERMAN, R. M. Solid-state contributions to densification during liquid-phase sintering. *Metallurgical And Materials Transactions B*, v. 27B, p. 901-909, 1996.

92 GERMAN, R. M. Fundamentals of sintering. In: Engineened Materials Hand Book Ceramics and Glasses. (Ed.). ASM the Materials Information Society, 1991. p. 260-269.

93 PRICE, G. H. S.; SMITHELLS, C. J.; WILLIAMS, S. V. Sintered alloys part I: copper-nickel-tungsten alloys sintered with a liquid phase present. *J. of the Inst. of Metals*, v. 62, p. 239-64, 1938.

94 TANDON, R.; JOHNSON, J. Liquid-phase sintering. In: ASM Handbook. (Ed.). *Powder metal technologies and applications*. Materials Park, OH, 1998. v. 7, p. 565-573.

95 GERMAN, R. M. Consolidation principles and process molding. In: ASM Handbook. (Ed.). *Powder metal technologies and applications*. Materials Park, OH, 1998. v. 7, p. 437-452.

96 LEZANSKI, J.; RUTKOWSKI, W. Infiltration of a liquid in sintered tungsten – three stages of infiltration. *Powder Metallurgy International*. v. 19, n. 2, p. 29-31, 1987.

97 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.

98 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.

99 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.

100 YOO, M. G.; LEE, S. I.; MOON, I.-H.; HONG, K. T. Change of microstructure during the infiltration of Cu melt into W skeleton. In: POWDER METALLURGY WORLD CONGRESS, october 18-22, Granada. *Proceedings of the Powder Metallurgy World Congress Electrical Materials*, Granada: EPMA, 1998. p. 613-618.

101 GACEK, S.; FRYDRYCH, J.; STOLARZ, S. Properties of tungsten compacts and sintered parts intended for infiltration with silver. *Powder Metall. Int.*. v. 13, n. 1, p. 30-33, 1981.

102 LU, D.; TANG, A. Densification and diffusion bonding of W-Cu composites by HIP processing. In: *Proceedings of the first International Conference on Tungsten and Tungsten Alloys*, november 15-18, Arlington, 1992. p. 53-60.

103 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.

104 HELLER, W. Copper-based alloys. In: CAHN, R. W.; HAASEN P.; KRAMER, E. J. *Materals science and technology: a comprehensive treatment*. Reutte, Austria. Metallwerk plansee Ges. m. b. H., 1996, v. 8, cap. 6, p. 278-346.

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

106 MOON, I. H.; LEE, J. S. Activated sintering of tungsten-copper contact materials. *Powder Metallurgy*, n. 1 p. 5-7, 1979.

107 ZOVAS, P. E.; GERMAN, R. M.; HWANG, K. S.; LI, C. J. Activated and liquid-phase sintering – progress and problems. *J. of Metals*, v. 35, p. 28-33, 1983.

108 LI, C.-J.; GERMAN, R. M. Enhanced sintering of tungsten – phase equilibria effects on properties. *The Int. j. of Powder Metallurgy & Powder Technology*, v. 20, n. 2, p. 149-162, 1984.

109 MOON, I.-H. Activated sintering of nickel doped tungsten in moist hydrogen. *The Int. j. of Powder Metallurgy & Powder Technology*, v. 11, n. 1, p. 27-30, 1975.

110 HUPPMANN, W. J.; RIEGGER, H. Liquid phase sintering of the model system W-Ni. *The Int. j. of Powder Metallurgy & Powder Technology*, v. 13, n. 4, p. 243-247, 1977.

111 MOON, I. H.; LEE, J. S. Sintering of W-Cu contact materials with Ni and Co dopants. *Powder Metallurgy International*, v. 9, n. 1, p. 23-24, 1977.

112 MOON, I. H.; HUPPMANN, W. J. Sintering behavior of tungsten-silver contact materials with cobalt additions. *Powder Metallurgy International*, v. 6, n. 4, p. 190-194, 1974.

113 GOMES, U. U.; COSTA, F. A.; AMBROZIO FILHO, F.; SILVA, A. G. P. Sintering behavior of a W-Cu composite powder produced by high energy milling. In: ADVANCES IN POWDER METALLURGY & PARTICULATE MATERIALS, June 16-21, 2002, Orlando. *Proceedings of the World Congress on Powder Metallurgy & Particulate Materials*, Orlando:MPIF, 2002. p. 171-179.

114 LEE, S.; HONG, M.-H.; NOH, J.-W.; BAEK, W. H.; CHUN, B.-S. A study on the sintering behavior of co-reduced W-Cu composite powder containing transition elements. In: *Proceedings of the Powder Metallurgy World Congress*, Kyoto:JSPPM, 2000. v. 1, part. 1, p. 686-689.

115 JOHNSON, J. L.; GERMAN, R. M. A theory of activated liquid phase sintering and its application to the W-Cu system. In: ADVANCES IN POWDER METALLURGY & PARTICULATE MATERIALS, 1992. *Proceedings of the Powder Metallurgy & Particulate Materials Sintering*, 1992. v. 3, p. 35-46.

116 WON, D. M.; KIM, S.-W.; KIM, Y. D.; MOON, I.-H. The effect of Ni contents on the activated sintering of sub-micron tungsten powder compact. In: *Proceedings of the International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials*. May 13-17, 2001, New Orleans: MPIF, 2001. p. 173-179.

117 DORE, F.; ALLIBERT, C. H.; BACCINO, R.; LARTIGUE, J. F. Effects of the phase size and of Fe additions on the sintering behaviour of composite powders W-Cu (20wt%). In: *Proceedings of the 15th International Plansee Seminar*, Reutte, 2001. v. 1, p. 81-93.

118 KIM, Y. D.; SHIM, W.-S.; KIM, D.-G.; KIM, E.-P. Sintering behavior of W-Cu composite powders produced by high energy ball milling and reduction method. In: *Proceedings of the International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials*. May 13-17, 2001, New Orleans: MPIF, 2001. p. 219-224.

119 SEBASTIAN, K. V.; TENDOLKAR, G. S. High density tungsten-copper liquid phase sintered composites from coreduced oxide powders. *The Int. j. of Powder Metallurgy & Powder Technology*, v. 15, n. 1, p. 45-53, 1979.

120 KINGERY, W. D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase – I. Theory. *J. Appl. Phys*. v. 30, p. 301-306, 1959.

121 COSTA, F. A.; AMBROZIO FILHO, F.; SILVA, A. G. P. Sintering behaviour in solid state of a W-25wt%Cu 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. Aceito para publicação.

122 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.

123 KIM, J.-C.; RYU, S.-S.; KIM, Y. D.; MOON, I.-H. Densification behavior of mechanically alloyed W-Cu powder by the double rearrangement process. *Escripta Materialia*, v. 39, n 6, p. 669-676, 1998.

124 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.

125 SILVA, G. G. Estudo da redução do trióxido de tungstênio ativado por plasma de hidrogênio. 2003. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal (RN).

126 BARTHA, L., KISS, A., NEUGEBAUER, J., NÉMETH, T. Astudy of the APT and of some intermediate products during the W metal powder production. *Proceeding of the 10th International Plansee Seminar*, Reutte, 1997. v. 4, p. 342-361.

127 LUNK, H. J. What is berind tungsten blue oxide. *Proceeding of the 13th International Plansee Seminar*, Reutte, 1985. v. 1, p. 337-349.

128 WILKEN, T. R., MORCOM, W. R., WERT, C. A., WOODHOUSE, J. B. Reduction of tungsten oxide to tungsten metal. *Metallurgical Transactions B*, v. 7B, p. 589-597, 1976.