

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS Nb-Cu OBTIDOS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E SINTERIZADOS EM FORNO À VÁCUO

Gilberto Melchiors, g_melchiors@yahoo.com.br¹
Uílame Umbelino Gomes, umbelino@dfte.ufrn.br²
Franciné Alves da Costa, francineac@yahoo.com³
Caio Vinícius Rodrigues Barbosa, caio.vrb@hotmail.com⁴

¹PPGCEM - UFRN - Natal - RN

²DFTE - UFRN - Natal - RN

³UFERSA - Mossoró - RN

⁴Engenharia de Materiais - UFRN - Natal - RN

Resumo: Neste trabalho estuda-se a formação de uma liga compósita do metal refratário nióbio, com o cobre, através do processo de moagem de alta energia. A MAE pode ser usada para sintetizar pós compósitos com alta homogeneidade e fina distribuição de tamanho. A MAE também pode produzir a solubilidade em sistemas imiscíveis como o Nb-Cu, ou, estender a solubilidade de sistemas com limitada solubilidade. No sistema imiscível Nb-Cu, portanto, foi utilizada a moagem de alta energia para obtenção das partículas do pó compósito. A influência do tempo de moagem nas partículas metálicas é avaliada, através da retirada de amostras em tempos parciais da moagem. Após a compactação, as amostras foram sinterizadas em um forno à vácuo. A sinterização dessas amostras preparadas por MAE, produziu estrutura muito homogênea e com fina granulação. As partículas compósitas que formam as amostras sinterizadas, são a junção de uma fase dura, com alto ponto de fusão e uma fase dúctil, de baixo ponto de fusão e de elevadas condutividades térmica e elétrica. Com base nestas propriedades, o sistema Nb-Cu é um material em potencial para aplicações como contatos elétricos, eletrodos de solda, bobinas para geração de altos campos magnéticos, dissipadores de calor e absorvedores de microondas, que são acoplados a dispositivos eletrônicos. Este trabalho investiga a formação da partícula compósita de um pó Nb-Cu durante a MAE e o efeito dessa técnica de preparação na microestrutura do material. Foi utilizada uma mistura de pós de Nb e Cu contendo 20% em massa de Cu, que é preparada por MAE em um moinho de bolas tipo planetário. A técnica de caracterização de difração de raios-X foi usada para a identificação das fases e para analisar a estrutura cristalina dos pós durante a moagem. A caracterização, o tamanho e a composição das partículas do pó compósito, assim como as microestruturas das amostras sinterizadas, foram observadas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Palavras-chave: Moagem de alta energia, Compósito Nb-Cu, Sinterização

1. INTRODUÇÃO

O sistema Nb-Cu, assim como W-Cu, W-Ag e Ta-Cu são quase mutuamente imiscíveis. Assim, segundo Botcharova et al (2006) as solubilidades de Nb em Cu e de Cu em Nb são desprezíveis. Além disso, o cobre líquido possui baixa molhabilidade no nióbio. Estas características impedem que, através de sinterização, estruturas homogêneas e de alta densidade sejam produzidas, quando pós convencionalmente preparados são utilizados.

Vários trabalhos (Costa, 2004; Gomes, 2001 e Chongliang, 1993) indicam que a moagem de alta energia (MAE) pode ser usada para produzir pós compósitos dos sistemas imiscíveis W-Cu, Nb-Cu, W-Ag, Ta-Cu. Botcharova et al (2006) mostra que as estruturas sinterizadas alcançam densidade próxima da teórica com alta homogeneidade e mostram ainda fina granulação. De acordo com os trabalhos (Botcharova, 2003; Li, 1998 e Veltl, 1991), a MEA pode ser usada para preparar pós compósitos Nb-Cu contendo grãos de Nb nanocristalinos ou amorfos e uma solução sólida supersaturada de nióbio no cobre. Isto melhora a sua sinterabilidade em fases sólida e líquida.

Os benefícios trazidos pela utilização de pós compósitos Nb-Cu nanoestruturados com tamanho de grão abaixo de 100 nm não se restringem ao aumento de sinterabilidade, à melhoria da homogeneidade e ao aumento da densidade da estrutura desses materiais. Eles se estendem à produção de propriedades mecânicas, elétricas e magnéticas superiores àquelas exibidas pelos materiais policristalinos com largo tamanho de grão, porém com a mesma composição química.

2. PREPARAÇÃO, CONSOLIDAÇÃO E CARACTERIZAÇÕES DOS PÓS COMPÓSITOS Nb-20% Cu

2.1. Materiais e Métodos

Um pó de nióbio com tamanho de partícula inferior a 75 μm obtido pelo DEMAR-EEL-USP – LORENA-SP e um pó de cobre com tamanho médio de 28 μm fornecido pela METALPÓ Ind. Com. Ltda. foram usados para preparar os pós de Nb-Cu por moagem de alta energia em moinho planetário. A Fig. 1(a, b) mostra as micrografias de ambos os pós.

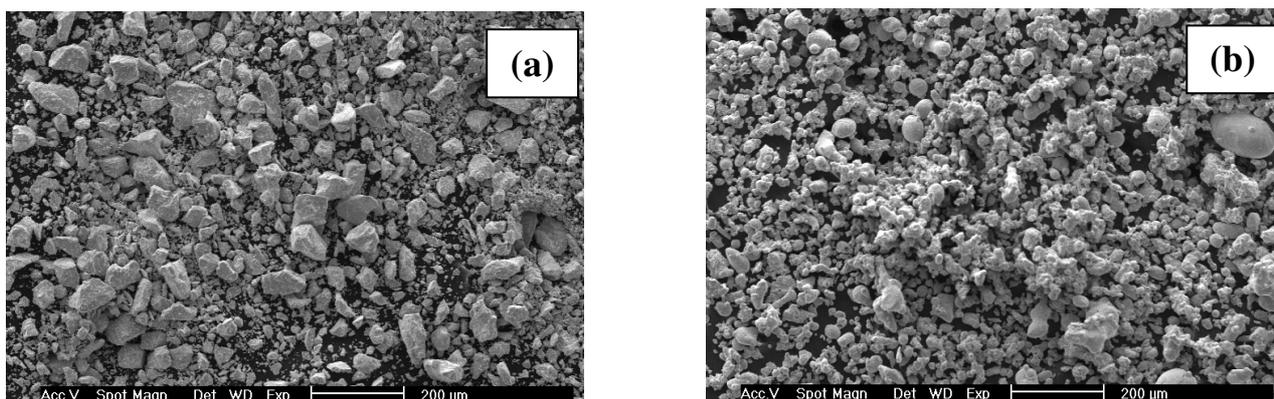


Figura 1. Micrografias de MEV dos pós originais de nióbio (a) e cobre (b).

Pós de Nb e Cu na proporção de 20% em massa de cobre foram colocados num recipiente de metal duro juntamente com bolas também de metal duro e, foi adicionado ciclohexano, para moer em um moinho planetário Fritsch Pulverisette 7 de alta energia por 60 horas. Amostras de pós foram coletadas nos tempos parciais de 2, 10, 20 e 35 horas de tal modo que a evolução do pó durante a moagem pudesse ser acompanhada. Uma carga de 90g de bolas de moagem com diâmetro de 15 mm foi usada para moer a mistura de pó (razão em peso de pó para bolas 1:3). Em todos os casos a velocidade de moagem foi de 5 unidades em uma faixa da escala de 1 a 10 do equipamento, o que corresponde a 400 RPM.

Os pós moídos, resultantes das 60 horas de moagem, foram caracterizados por MEV, EDX, DRX. As amostras de pó coletadas em menores tempos de moagem foram caracterizados por DRX e MEV.

Após a moagem, os pós foram secados e compactados em uma matriz de simples ação a uma pressão de 200 MPa para produzir peças cilíndricas em torno de 50% da densidade teórica.

Os compactados verdes do pó moído por 60 horas foram sinterizados em um forno resistivo sob um vácuo de 10^{-4} torr. Os compactados foram sinterizados a 1000 e 1100 $^{\circ}\text{C}$ por 60 minutos. A taxa de aquecimento usada em todos os experimentos de sinterização foi de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ Após a sinterização, todas as amostras foram seccionadas e preparadas pelo procedimento metalográfico para serem observadas sob MEV.

2.2. Resultados e Discussão

2.2.1. Efeito da Moagem de Alta Energia nas Características dos Pós Nb-20% Cu.

A Fig. 2.1(a, b) exibe a micrografia do pó Nb-20%Cu simplesmente misturado. Partículas de Nb e Cu são discerníveis claramente. Elas mantêm a forma e tamanho das partículas originais. Como visto, a superfície das partículas resiste à formação de aglomerados. Devido às diferenças de tamanho e densidade, a segregação de tal pó ocorre efetivamente, como seria esperada.

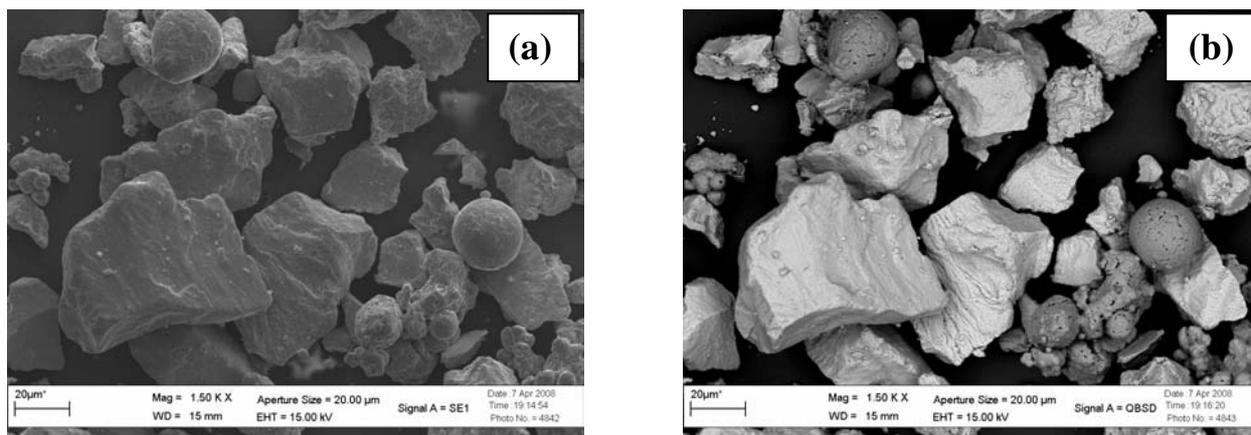


Figura 2.1. Micrografias de MEV do pó Nb-20%Cu preparado por mistura mecânica, obtidas por elétrons secundários (a) e elétrons retroespalhados (b).

A Fig. 2.2(a, b) mostra as micrografias do pó moído com ciclohexano por 60 horas. Após este tempo de moagem, não há mais como discernir as fases individuais de Nb e Cu. Todas as partículas são compósitas e exibem alta homogeneidade. Estas partículas são completamente diferentes das partículas originais de Nb e Cu. A forma aproximadamente mais equiaxial destas partículas indica o avançado processo de endurecimento da fase dúctil Cu. Com o prolongamento da moagem, o mecanismo de fratura deve atuar com maior intensidade e produzir ainda maior refino e dispersão das fases, bem como, diminuir o tamanho das partículas compósitas.

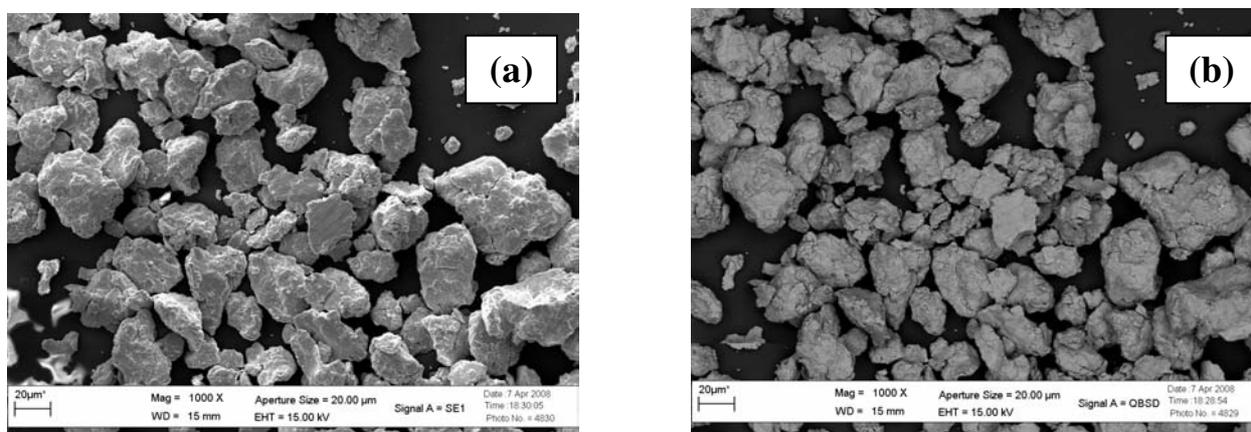


Figura 2.2. Micrografias de MEV do pó composto Nb-20%Cu moído por 60 horas obtidas por elétrons secundários (a) e elétrons retroespalhados (b).

A Fig. 2.3 mostra os difratogramas de raios X dos pós moídos por 2, 10, 20, 35 e 60 horas. Picos de Nb e Cu são vistos claramente. Isto mostra que ambas as fases permanecem cristalinas, mesmo depois do intenso processo de moagem em um moinho planetário de alta energia. Entretanto, os picos de difração de ambas as fases tornam-se mais largos diminuindo consideravelmente sua intensidade com o aumento do tempo de moagem. A presença de contaminantes advindos do desgaste das bolas e do recipiente de moagem não foi detectada. A oxidação dos pós pela atmosfera de moagem também é descartada.

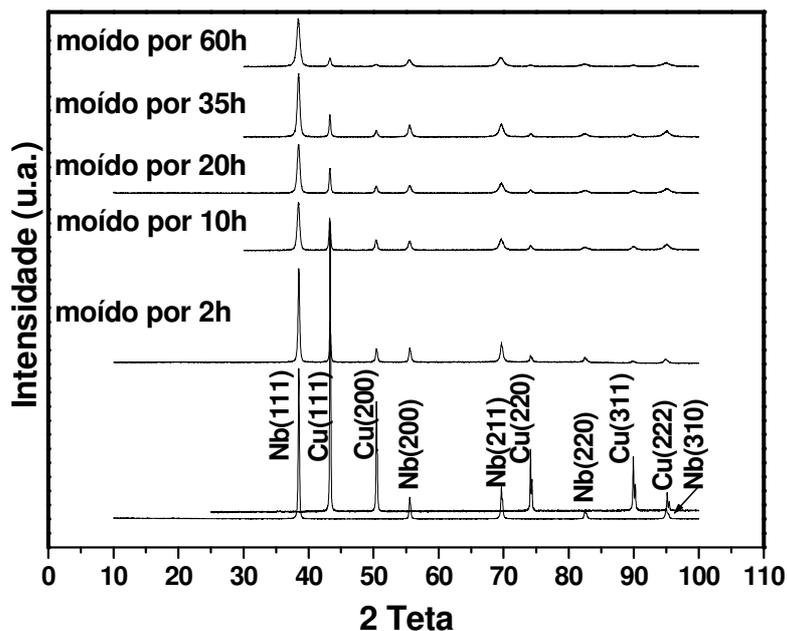


Figura 2.3. Difratomogramas de raios-X dos pós originais de Nb e Cu e, moídos a úmido por 2, 10, 20, 35 e 60 horas.

2.2.2. Efeito da Moagem de Alta Energia na Densificação e Estrutura do Pó Compósito Nb-20% Cu Moído por 60 Horas e Sinterizado sob Vácuo em Forno Resistivo

As Figs. 2.4(a - d) mostram as micrografias da estrutura da amostra, preparada com pó moído por 60 horas e sinterizada à 1000°C por 60 minutos. Uma grande trinca pode ser vista no centro da amostra Fig. 2.4(a). Ela é resultado da diminuição de compressibilidade do pó compósito devido ao elevado tempo de moagem. A formação de trincas ocorre quando as amostras são retiradas da matriz durante o processo de compactação. Além da trinca, duas regiões diferentes são vistas claramente. Uma região com grande quantidade de poros interconectados e partículas com forma e tamanho das partículas compósitas originais (Fig. 2.4(b)) ocupa grande parte da estrutura. Aqui, os contatos interpartículas são idênticos aos da estrutura verde. Uma outra região densa e com grãos de tamanho e forma totalmente diferentes pode ser identificada (Fig. 2.4(c)). O avançado estágio de sinterização em estado sólido é evidente pela presença de Cu entre os grãos de Nb e o início da fragmentação das partículas compósitas. Diferentemente da região porosa, o Cu saiu por difusão das partículas compósitas e se espalhou entre estas partículas produzindo novos contatos e contração da estrutura. Partículas compósitas de forma alongadas ou lamelares produzidas durante a moagem são vistas nesta região (Fig. 2.4(d)).

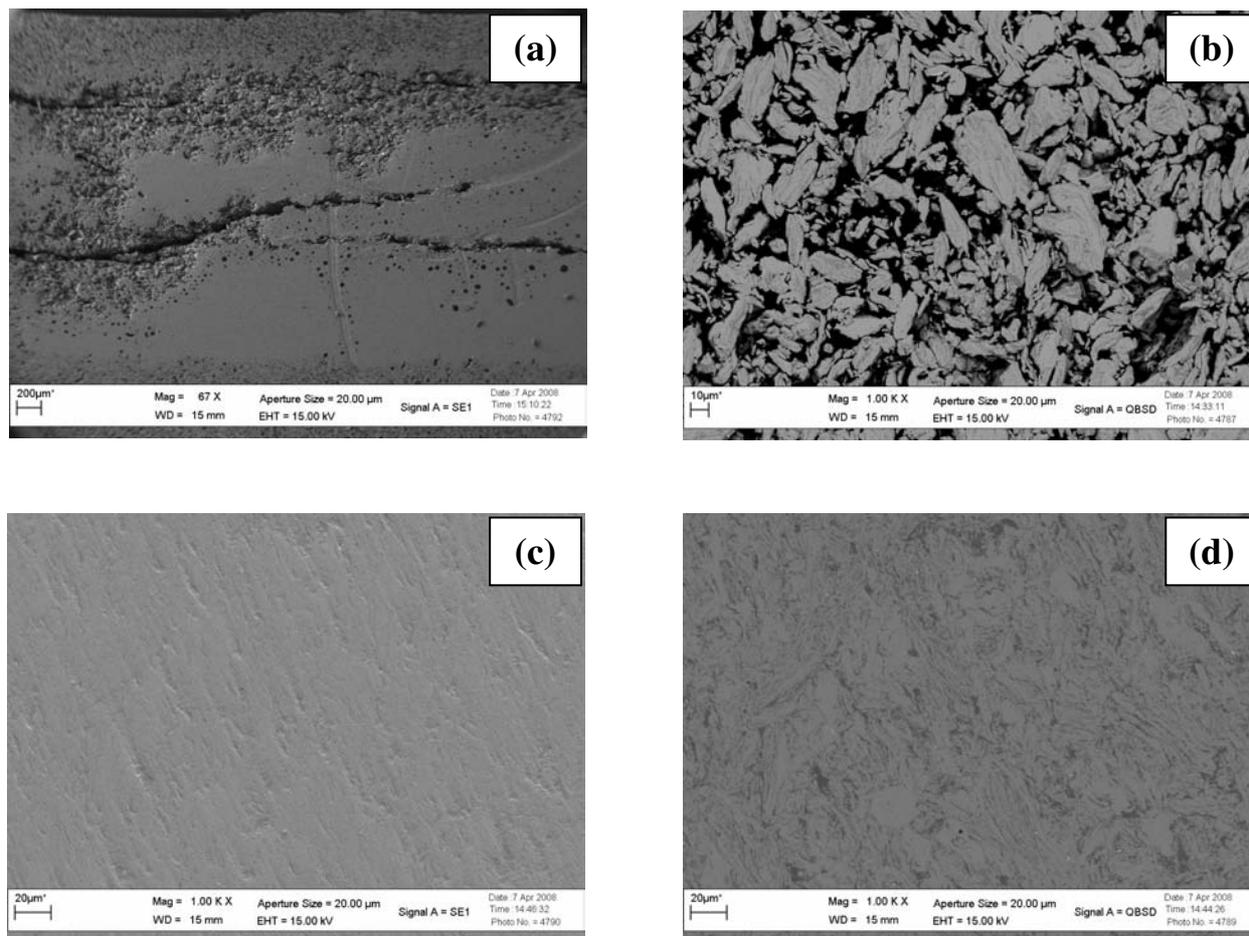


Figura 2.4. Micrografias da amostra, obtida do pó Nb-20%Cu moído por 60 horas e, sinterizada sob vácuo à 1000°C por 60 minutos. Vista geral (a); ampliação da região porosa mostrando detalhe das partículas (b); ampliação da região densa mostrando a densificação (c) e a diferença na forma e tamanho das partículas compósitas de Nb-20%Cu (d).

As Figs. 2.5(a - d) mostram as micrografias da estrutura da amostra preparada com pó moído por 60 horas e sinterizada à 1100°C por 60 minutos. Duas regiões diferentes também são discerníveis claramente. Uma região com alta densidade e homogeneidade pode ser vista na parte mais central (Fig. 2.5(a)). Por outro lado, as bordas são porosas e as partículas desta região têm a forma e tamanho das partículas compósitas originais (Fig. 2.5(b)). Finas partículas de Nb podem ser vistas dentro da matriz de Cu das partículas compósitas. Isto mostra que as partículas compósitas alcançaram uma alta homogeneização das fases durante o processo de moagem. Alguns poros grandes também podem ser vistos próximos da região densa. A falta de pescoços, a ausência de Cu espalhado por entre as partículas compósitas e o grande número de espaços entre estas partículas indica que o estágio de sinterização com fase líquida ainda não alcançou esta região da amostra. Uma estrutura completamente diferente é vista na parte densa da amostra (Fig. 2.5(c, d)). Pequenas partículas compósitas uniformemente distribuídas são circundadas por Cu que ficou líquido (Fig. 2.5(d)).

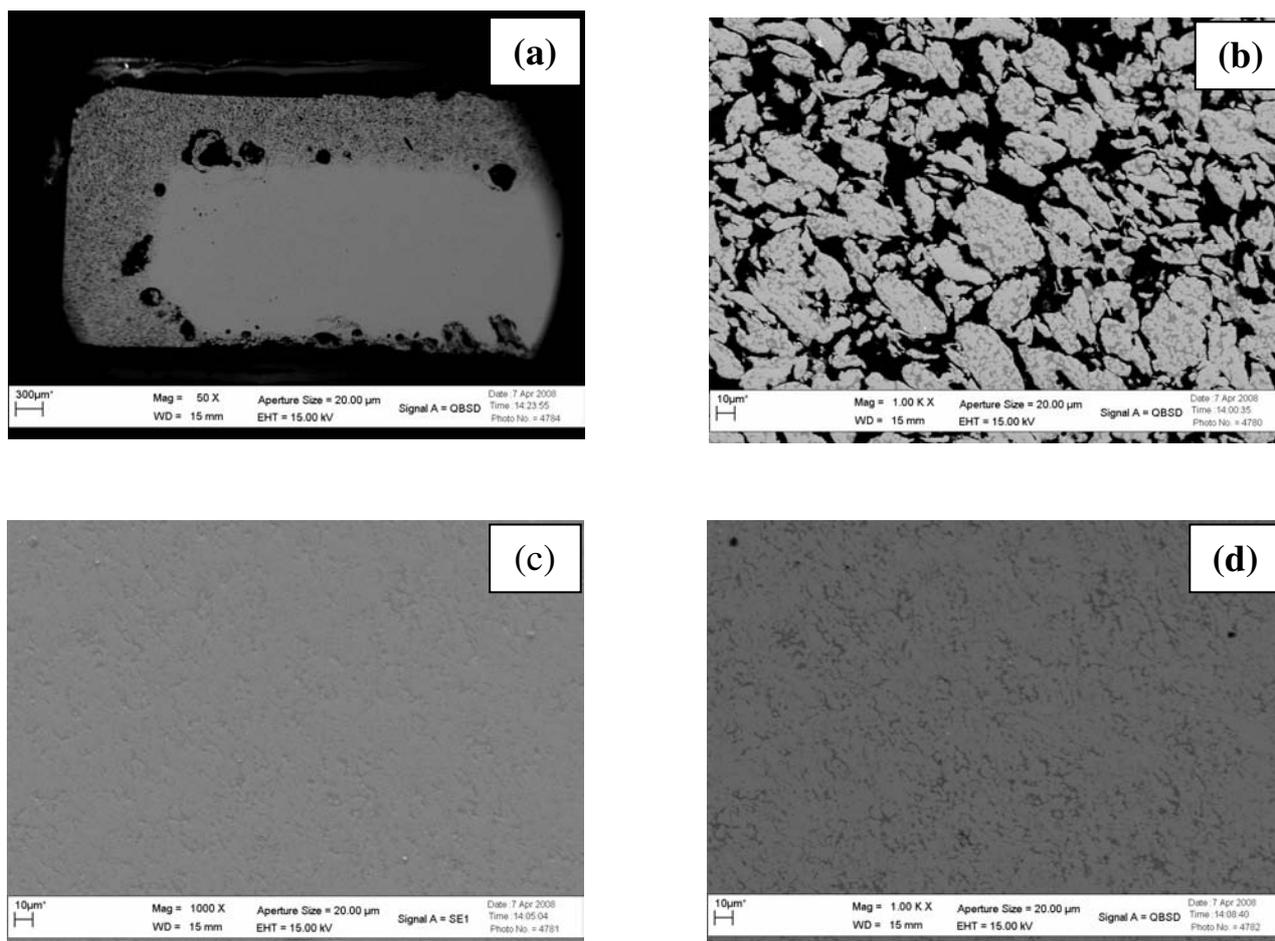


Figura 2.5. Micrografias da amostra, obtida do pó Nb-20%Cu moído por 60 horas e, sinterizada sob vácuo à 1100°C por 60 minutos. Vista geral (a); ampliação da região porosa mostrando detalhes das partículas compósitas (b); ampliação da região mais densa mostrando a densificação (c) e, a diferença na forma e tamanho das partículas compósitas de Nb-20% Cu (d).

2.3. CONCLUSÕES

A MAE do Nb e Cu com composição Nb-20%Cu por 60 horas produziu partículas compósitas com ambas as fases cristalinas. O Nb é mais duro que o Cu e, portanto, suas partículas são inseridas nas partículas de Cu, deformadas e fraturadas. Todavia, as partículas de Nb também são deformadas. As partículas compósitas não se assemelham às partículas originais em tamanho e forma. Como as partículas compósitas ao final da moagem são menores que as partículas de Cu originais, elas devem ter fragmentado durante a moagem. Isto ocorre porque o trabalho a frio causado pelas sucessivas colisões endurece as partículas de Cu, promovendo sua fragilidade.

Durante a sinterização, parte do Cu pode abandonar as partículas compósitas antes da fusão e criar uma camada em torno destas partículas que auxiliam sua sinterização. Mais tarde, após a fusão, uma fração adicional de Cu sai das partículas compósitas e preenche os poros.

Duas regiões diferentes dentro da estrutura das amostras foram obtidas durante a sinterização em forno resistivo sob vácuo, uma com maior e outra com menor densidade. Isto ocorreu devido a um gradiente de temperatura que produziu fusão do Cu e densificação desta parte da estrutura, enquanto na outra parte o Cu permaneceu sólido.

3. AGRADECIMENTOS

Ao NEPGN – UFRN onde foram realizadas as caracterizações de DRX e MEV, em equipamentos adquiridos pelos projetos: CTPetro – Infra I
 FINEP/LIEM

4. REFERÊNCIAS

- Botcharova, E., Heilmaier, M., Freudenberger, J., Drew, G., Kudashov, D., Martin, U., Schultz, L., 2003, "Supersaturated solid solution of niobium in copper by mechanical alloying". *J. of Alloys and Compounds*. 351: pp.119-125.
- Botcharova, E.; Freudenberger, J.; Schultz, L., 2006, "Mechanical and electrical properties mechanically alloyed nanocrystalline Cu-Ta alloys". *Acta Materialia*. 2006; Vol. 54: pp. 3333-3341.
- Chongliang, Q.; Enxi, W.; Zhiqiag, Z.; Yuhua, Z., 1993, "A study on fine grain W-Cu electrode material with high homogeneity". In: *Proceedings of the 13th International Plansee Seminar*, Reutte, 1993. Vol. 1, pp. 461-470.
- Costa, F. A., 2004, "Síntese e Sinterização de Pós Compósitos do Sistema W-Cu". Tese de Doutorado – IPEN - USP – São Paulo.
- Gomes, U. U., Costa, F. A., Silva A. G. P., 2001, "On sintering of W-Cu composite alloys". In: Kneringer, Rödhammer and Wilhartitz, *Proceedings of the 15th Inter. Plansee Seminar*, Plansee Holding AG, Reutte, Vol. 4, pp. 177-189.
- Li, D., Robinson, M. B., Rathz, T.J., Williams, G., 1998, "Liquidus temperatures and solidification behavior in the copper-niobium system". *Acta Mater*. Vol. 46, No. 11: pp. 3849-3855.
- Vetl, G., Scholz, B., Kunze, H.-D., 1991, "Amorphization of Cu-Ta alloys by mechanical alloying". *Mat. Sci. & Eng. A.*, Vol. 134, pp. 1410-1413.

OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF Nb-Cu COMPOSITES OBTAINED BY HIGH ENERGY MILLING AND SINTERED IN A VACUUM OVEN

Gilberto Melchiors, g_melchiors@yahoo.com.br¹
Uílame Umbelino Gomes, umbelino@dfte.ufrn.br²
Franciné Alves da Costa, francineac@yahoo.com³
Caio Vinícius Rodrigues Barbosa, caio.vrb@hotmail.com⁴

¹PPGCEM - UFRN - Natal - RN

²DFTE - UFRN - Natal - RN

³UFERSA - Mossoró - RN

⁴Engenharia de Materiais - UFRN - Natal - RN

Abstract: *In this paper is studied the formation of a composite alloy of the refractory metal niobium, with copper, through the process of high-energy milling. The HEM can be used to synthesize composite powders with high homogeneity and fine size distribution. The HEM can also produce the solubility in immiscible systems such as Nb-Cu, or to extend the solubility of systems with limited solubility. In the immiscible system Cu-Nb, therefore, was used the high-energy milling to obtain particles of the composite powder. The influence of grinding time on the metal particles is evaluated by the withdrawal of samples at intermediate times of grinding. After compaction, the samples were sintered in a vacuum oven. The sintering of these samples prepared by HEM, produced a very homogeneous structure and fine grained. The composite particles that form the sintered samples are the addition of a hard phase with high melting point and a ductile phase, low melting point and high thermal and electrical conductivities. Based on these properties, the system Nb-Cu is a potential material for applications such as electrical contacts, welding electrodes, coils for generating high magnetic fields, heat sinks and microwave absorbers, which are coupled to electronic devices. This work investigates the formation of the composite particle of a Nb-Cu powder during the HEM and the effect of preparation technique on the microstructure of the material. We used a powder mixture of Nb and Cu containing 20% by weight of Cu, which is prepared by HEM in a ball mill type planetarium. The characterizing technique X-ray diffraction was used to identify the phases and to analyze the crystalline structure of the powders during milling. The characterization, the size and composition of the composite powder, and the microstructure of the sintered samples, were observed by scanning electron microscopy (SEM).*

Keywords: *High Energy Milling, Nb-Cu Composite, Sintering*