

INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA NA SINTERIZAÇÃO DE CONTATOS ELÉTRICOS COM ALTA FRAÇÃO DE FASE LÍQUIDA

Eduardo Furukawa

Universidade Federal de Santa Catarina, Depto Eng. Mecânica, LabMat
88040-900 – Florianópolis, SC, Brasil

Pedro A. N. Bernardini

Universidade Federal de Santa Catarina, Depto Eng. Mecânica, LabMat
88040-900 – Florianópolis, SC, Brasil

Paulo V. P. Marcondes

Universidade Federal do Paraná, Depto Eng. Mecânica, Centro Politécnico
Cx. P. 19011 – 81531-990 – Curitiba, PR

Resumo. *Diferentes formas de processar pós para a fabricação de contatos elétricos a base de Ag são descritos neste trabalho. Os contatos a base de Ag estudados têm 22% de WC e W, em volume, (Ag-30WC e Ag-35W, em peso). Com esta alta quantidade de fase metálica (78%), o uso do processo de infiltração é inviável porque a condição de se obter um esqueleto pré-sinterizado com tal quantidade de poros abertos e interconectados é complicado. As amostras de Ag-30WC e Ag-35W foram feitas por sinterização convencional: mistura, compactação e sinterização cuja temperatura usada foi acima do ponto de fusão da Ag (962 °C). O objetivo foi estudar a influência de tamanho de partícula de WC (e W) e a presença do Ni sobre a densificação das amostras. Três diferentes tamanhos de partícula de WC e W foram usados e com recobrimento químico destes com Ni. O fenômeno de molhabilidade é discutido brevemente para justificar a diferença no comportamento da densificação dos contatos Ag-W e Ag-WC. Os resultados mostraram que é necessário um tamanho de partícula mínimo (WC e W), ambos quimicamente recoberto com Ni para se obter amostras sinterizadas com alta densificação (porosidade final menor que 5%).*

Palavras-chave: contato elétrico, sinterização, molhabilidade.

1. INTRODUÇÃO

A tendência de mercado para contatos elétricos com maior quantidade de fase condutora (fração de Ag maior que 60%, em peso) requer o uso de sinterização pelo processo convencional (mistura dos pós, compactação e sinterização) em vez de infiltração (Furukawa, 1996).

Os contatos elétricos Ag-30WC e Ag-35WC, em peso, ambos com 22% em volume de sólido (refratário), não são fabricados pelo processo de infiltração porque há a inviabilidade de se obter um esqueleto pré-sinterizado (de fase refratária) com 78% de volume de poros abertos e interconectados que comporte todo o líquido formado pela fase metálica em fusão.

Quando se sinteriza contatos elétricos a base de Ag, a adição de WC ou W reduz proporcionalmente a cinética de sinterização embora a mesma possa ser acelerada pela mudança do tamanho de partícula refratário e/ou pela adição de elementos ativadores como Ni ou Pd (Lenel, 1980), em misturas de composição constantes de Ag-WC e Ag-W.

A sinterização no estado sólido (abaixo do ponto de fusão da Ag, 962 °C) resultou em amostras de Ag-30WC com porosidade final superior a 10% mesmo após a recompactação das amostras após a sinterização (Furukawa, 1996). Outras técnicas como sinterização com fase líquida transiente (pela adição de Cu), adição de pó Ni como elemento ativador e *mechanical alloying* também resultaram em porosidade residual acima de 10%.

A porosidade residual inferior a 5% só foi obtida quando se usou temperatura de sinterização acima do ponto de fusão da Ag com a combinação de técnicas conhecidas de redução do tamanho de partícula e recobrimento químico de pós com Ni (somente dos pós de WC). É interessante lembrar que a quantidade de fase líquida é muito grande, 78%, e em momento algum as amostras tenderam a escoar como se fosse um líquido.

Assim, resolveu-se estudar a influência de tamanho de partícula de WC e W e da presença de Ni sobre a densificação após a sinterização das amostras de Ag-30WC e Ag-35W usando temperatura de sinterização acima do ponto de fusão da Ag para viabilizar a fabricação de contatos elétricos com alta fração de fase condutora.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de contatos elétricos foram feitas com pós de Ag, WC e W cujas características granulométricas podem ser vistas na Tabela 1.

Tabela 1: Distribuição de tamanho de partícula dos pós empregados nos contatos elétricos

Pó	moda (μm)	f_{moda} (%)	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{100} (μm)
Ag	28	50	12	28	95
WC	4 - 18	43 - 85	1,8	4,5	40
W	6 - 21	45 - 83	1,5	6,9	51

Onde: moda: tamanho de partícula onde a frequência é máxima;

f_{moda} : frequência acumulada do tamanho de partícula em moda;

D_{10} , D_{50} , D_{100} : tamanhos de partículas cujas frequências acumuladas são 10, 50 e 100% respectivamente.

As distribuições de tamanhos de partículas dos pós de Ag, WC e W podem ser vistas nas Figura 1, Figura 2 e Figura 3.

Todas as distribuições granulométricas foram medidas no analisador de partículas marca Sympatec o qual faz as análises por difração de raios laser (He-Ne) através de uma suspensão em líquido.

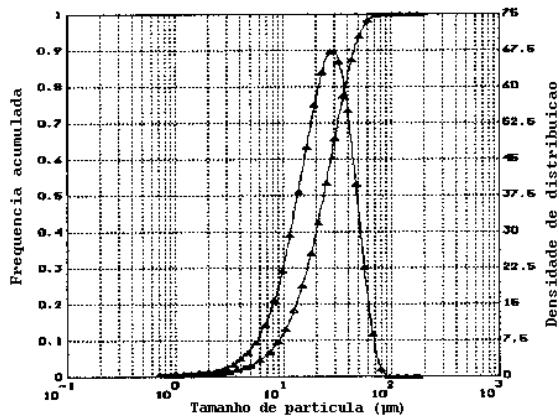


Figura 1: Distribuição de tamanho de partícula do pó de Ag.

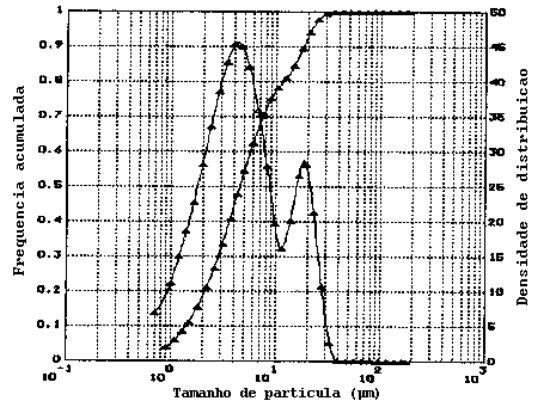


Figura 2: Distribuição de tamanho de partícula do pó de WC.

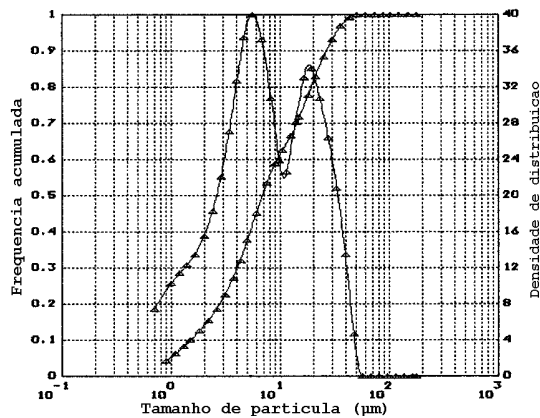


Figura 3: Distribuição de tamanho de partícula do pó de W.

Os pós de WC e W que foram previamente moídos no moedor/misturador marca Spex por 5 e 20 min., apresentaram análises granulométricas mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 Distribuição de tamanho de partícula dos pó de WC e W após 5 e 20 min. de moagem

Pó	tempo (min.)	moda (µm)	f_{moda} (%)	D_{10} (µm)	D_{50} (µm)	D_{100} (µm)
WC	5	2,6	67	0,8	2,0	6,0
WC	20	1,3	54	0,6	1,2	4,3
W	5	2,6	64	0,8	2,0	7,5
W	20	1,3	50	0,6	1,3	6,0

As distribuições granulométricas referentes à Tabela 2 podem ser vistas nas Figura 4, Figura 5, Figura 6 e Figura 7.

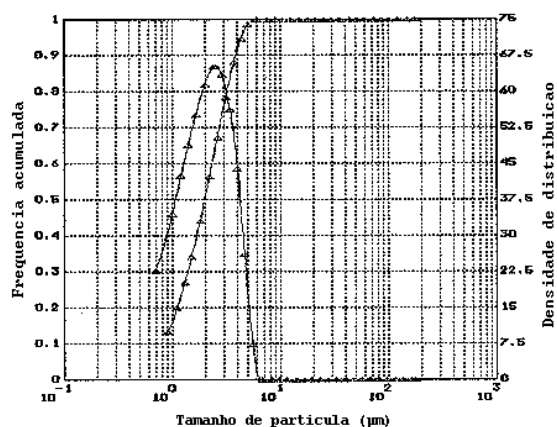


Figura 4: Distribuição de tamanho de partícula do pó de WC após 5 min. de moagem no Spex.

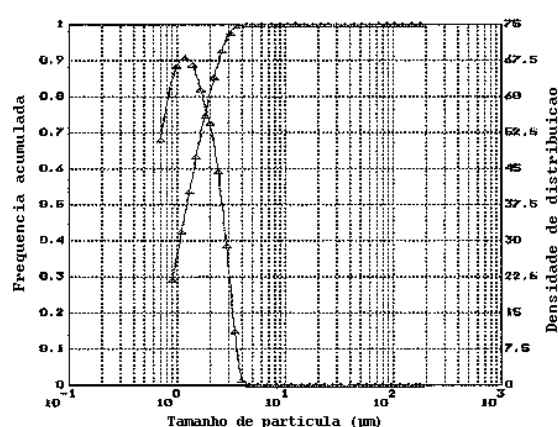


Figura 6: Distribuição de tamanho de partícula do pó de WC após 20 min. de moagem no Spex.

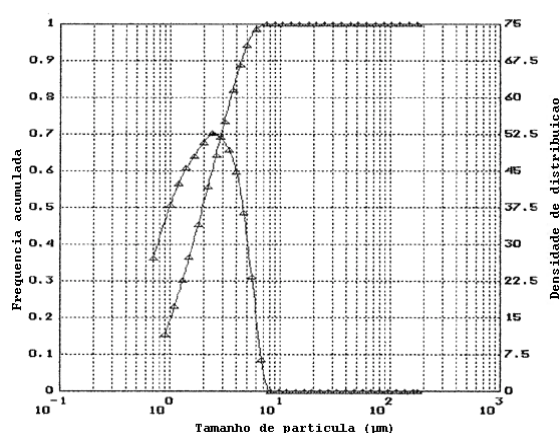


Figura 5: Distribuição de tamanho de partícula do pó de W após 5 min. de moagem no Spex.

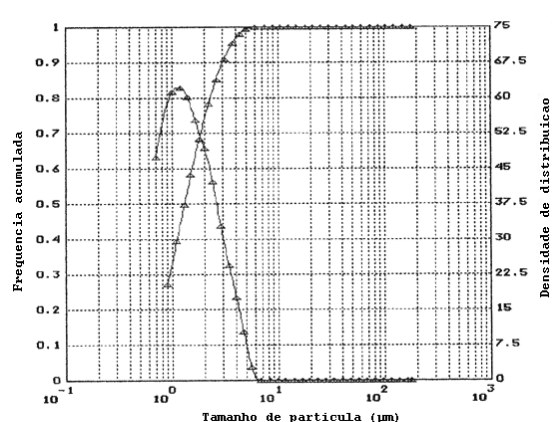


Figura 7: Distribuição de tamanho de partícula do pó de W após 20 min. de moagem no Spex.

O tratamento de recobrimento químico dos pós de WC e W com Ni a partir de um sal (NiCl_2) foi realizado utilizando a seguinte metodologia (Brophy, 1961):

- Preparo da solução aquosa do sal de NiCl_2 na proporção estequiométrica de 0,5% de Ni metálico sobre a massa de Ag-30WC e Ag-35W;
- Adição do pó de WC na solução de NiCl_2 . Em outra solução é adicionado o pó de W;
- Secagem da solução + pó em estufa a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora e
- Redução do pó + sal de NiCl_2 seco a $700 - 800\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de H_2 por 1 hora.

As misturas de pós de Ag + WC e Ag + W na proporção em peso de Ag + 30% WC e Ag + 35% W, respectivamente, foram preparadas no misturador em Y por 1 hora.

As amostras foram compactadas em matriz uniaxial cilíndrica de 10 mm de diâmetro com carga de 26 MPa. A pressão de compactação usada é baixa para evitar formação de porosidade fechada e, conseqüentemente, expansão da amostra na sinterização. As amostras foram sinterizadas em forno tubular sob atmosfera de H_2 por 20 min.

Como a porosidade do compactado (P_v) não era constante, o parâmetro densificação, ϕ , (Lenel, 1980), (German, 1984), foi utilizado para avaliar a cinética de sinterização. O cálculo de densificação é feito usando a Eq. (1).

$$\phi = \frac{P_v - P_s}{P_v} 100\% \quad (1)$$

Onde: P_v = porosidade a verde do compactado e
 P_s = porosidade da amostra sinterizada.

O parâmetro de densificação assim determinado expressa os seguintes valores extremos:

- Se $\phi = 0\%$ (não há densificação) então $P_s = P_v$ e
- Se $\phi = 100\%$ (densificação total) então $P_s = 0$.

As porosidades à verde e sinterizada das amostras foram calculadas através de medições da geometria externa das amostras e com o uso da Eq. (2).

$$P_i = \left(1 - \frac{\rho_i}{\rho_t} \right) = \left(1 - \frac{4 m_i}{\pi d^2 h_i \rho_t} \right) 100\% \quad (2)$$

Onde: $i = v$ ou s correspondente à verde ou sinterizada, respectivamente;

m = massa da amostra;

d = diâmetro da amostra;

h = altura da amostra;

ρ_t = massa específica teórica da amostra: 11,65 g/cm³ para Ag-30WC e 12,49 g/cm³ para Ag-35W

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados após a sinterização das amostras de Ag-30WC podem ser vistos na Tabela 3 e também nas Figura 8 e Figura 9.

Tabela 3: Resultados da densificação das amostras sinterizadas de Ag-30WC.

Tipo de WC	ϕ (Ps) sob temperaturas				
	930°C	960°C	1000°C	1075°C	1150°C
WC g	18 (46)	45 (31)	54 (26)	63 (21)	71 (16)
WC f ₅	22 (40)	50 (27)	63 (20)	79 (11)	87 (7)
WC f ₂₀	---	46 (27)	69 (16)	83 (9)	89 (5)
WC g _{Ni}	24 (42)	87 (7)	89 (6)	89 (6)	88 (7)
WC f _{5Ni}	26 (39)	85 (8)	91 (5)	92 (4)	91 (5)
WC f _{20Ni}	---	72 (15)	92 (4)	93 (4)	91 (5)

Onde: ϕ : densificação, Eq.(1);

P_s : porosidade da amostra sinterizadas (%);

WC g: pó de WC como fornecido pelo fornecedor;

WC f₅: pó de WC moído por 5 min.;

WC f₂₀: pó de WC moído por 20 min.;

WC g_{Ni}: pó de WC somente recoberto com Ni;

WC f_{5Ni}: pó de WC moído por 5 min. e recoberto com Ni;

WC f_{20Ni}: pó de WC WC moído por 20 min. e recoberto com Ni.

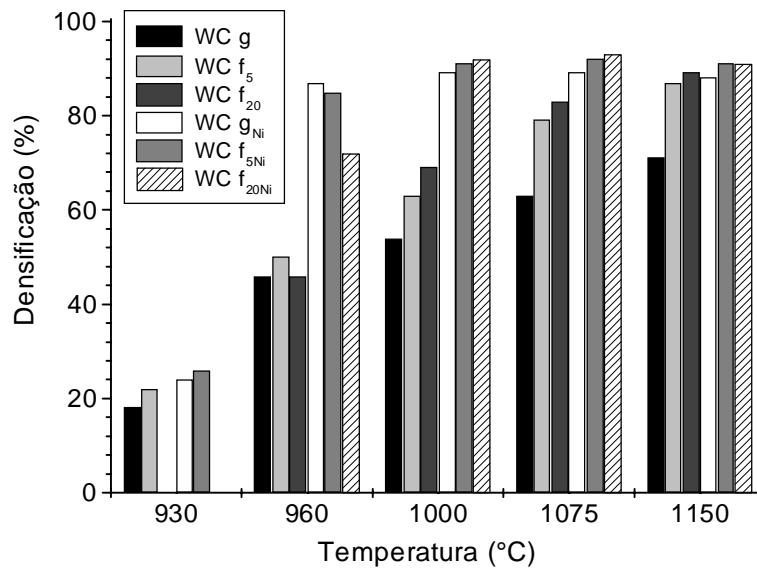


Figura 8: Influência do tamanho de partícula e da presença de Ni na sinterização de Ag-30WC sob diferentes temperaturas.

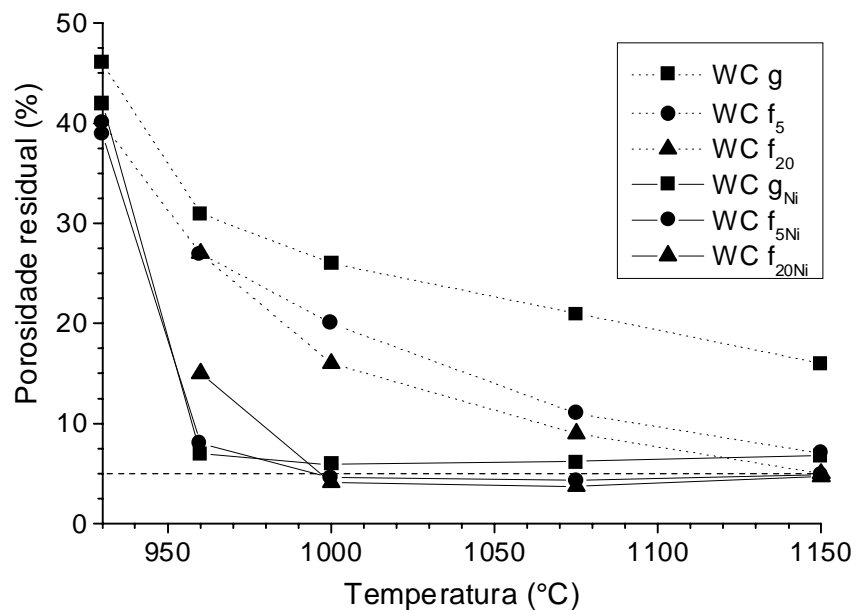


Figura 9: Influência do tamanho de partícula do pó de WC na porosidade após a sinterização sob diferentes temperaturas.

Os resultados mostram que o uso de WC recoberto com Ni possibilita alta densificação a partir de 1000 °C enquanto que sem a sua presença é necessária temperatura maior (1150 °C). Em ambos os casos, quanto menor for o tamanho de partícula do pó de WC maior será a densificação.

Os resultados da sinterização das amostras de Ag-35W podem ser vistas na Tabela 4 e Figura 10.

Tabela 4: Resultados de densificação das amostras de Ag-35W sinterizadas

Tipo de W	ϕ (Ps) sob temperaturas	
	930 °C	1000 °C
W g	16 (46)	66 (18)
W f ₅	17 (41)	84 (8)
W f ₂₀	21 (39)	88 (6)
W g _{Ni}	27 (40)	95 (3)
W f _{5Ni}	26 (39)	96 (2)
W f _{20Ni}	36 (32)	88 (6)

Onde: ϕ : densificação, Eq.(1);
 Ps: porosidade da amostra sinterizadas (%);
 W g: pó de W como recebido pelo fornecedor;
 W f₅: pó de W moído por 5 min.;
 W f₂₀: pó de W moído por 20 min.;
 W g_{Ni}: pó de W somente recoberto com Ni;
 W f_{5Ni}: pó de W moído por 5 min. e recoberto com Ni;
 W f_{20Ni}: pó de W moído por 20 min. e recoberto com Ni.

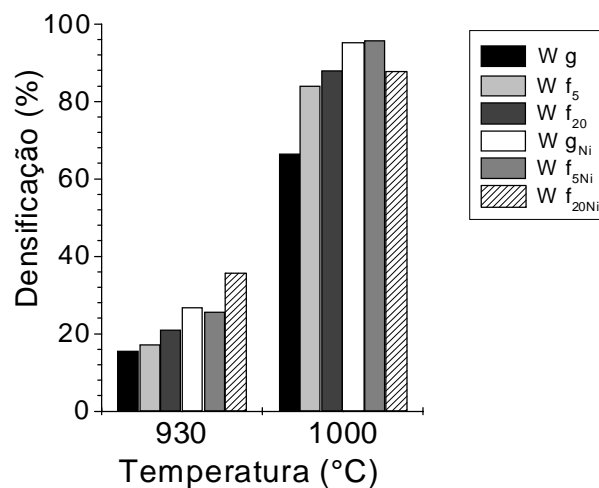


Figura 10: Influência do tamanho de partícula e da presença de Ni na sinterização de Ag-3eW sob 2 temperaturas.

As amostras de Ag-35W não foram sinterizadas acima de 1000 °C porque apresentaram tendência à expansão em sua forma geométrica externa. A 1000 °C os resultados de densificação foram bons enquanto que a 930 °C (sinterização no estado sólido) a densificação foi ruim.

Comparando-se os resultados das amostras de Ag-30WC e Ag-35W pode-se afirmar que a diferença de comportamento da molhabilidade entre os sistemas Ag (líquido) + WC (sólido) e Ag (líquido) + W (sólido) altera o resultado da sinterização. Isto é causado pela diferença de força motora (*driving force*), Df, Eq.(4), das diferentes interações Ag-WC e Ag-W.

A Tabela 5 mostra dados de energia superficial dos elementos químicos Ag, Ni, WC e W e suas respectivas referências.

Tabela 5: Energias superficiais da Ag, Ni, W e WC

Material	Ponto de fusão (°C)	Temperatura (°C)	Energia superficial (mJ/m ²)	Referência
Ag	962	1000	920	(Kingery, 1976)
Ni	1455	1300	2000	(Tyson, 1975)
W	3410	1700	2800	(Tyson, 1975), (Murr, 1975)
WC	2870	---	2780	(Mortimer, 1973)

Uma breve discussão do fenômeno de molhabilidade e feita a seguir.

O grau de molhabilidade de um sólido por um líquido num sistema sólido-líquido-vapor pode ser caracterizado, no equilíbrio, pela Eq. (3) elaborada por Young (1805). Esta equação expressa a relação entre os componentes horizontais das 3 energias interfaciais num sistema de 3 fases em contato. Uma discussão mais ampla a respeito das limitações da equação de Young pode ser vista em (Hiemenz, 1986).

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (3)$$

Onde: γ_{SV} : energia superficial sólido/vapor;
 γ_{SL} : energia interfacial sólido/líquido;
 γ_{LV} : tensão superficial líquido/vapor;
 θ : ângulo de contato.

A força motora do sistema, D_f , pode ser definido (Aksay et al, 1974), (Delannay et al, 1987), (Pask et al, 1991), como:

$$D_f = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (4)$$

Na ausência de reações na interface, a molhabilidade ocorre quando $\gamma_{SV} > \gamma_{SL} > \gamma_{LV}$, então $\theta < 90^\circ$. Por outro lado, a não molhabilidade ocorre quando $\gamma_{SV} < \gamma_{SL} < \gamma_{LV}$, então $\theta > 90^\circ$ (Pask et al, 1991). Portanto, molhabilidade pode ser definida como a redução de γ_{SV} por um líquido sob a força motora D_f o qual atua na periferia da interface do líquido com o sólido.

Note que os dados da Tabela 5 mostram que não há diferença significativa entre as energias superficiais do WC e W. Assim, a diferença entre as forças motoras dos 2 sistemas pode ser devido à diferença de energia interfacial γ_{SL} sendo a do sistema Ag-W menor do que a do Ag-WC. Além disso, as partículas de W podem ter sofrido oxidação durante o processo de moagem e recobrimento com Ni que diminui sensivelmente a molhabilidade.

4. CONCLUSÕES

Para se obter alta densificação (e conseqüente diminuição da porosidade residual) na sinterização das amostras de Ag com 30% de WC, em peso, foi necessário:

- Redução do tamanho de partícula do pó de WC (menor que 3 μm);
- Recobrimento químico dos pós de WC;
- Usar alta temperatura de sinterização ou maior tempo de sinterização quando não for usado pó de WC recoberto com Ni.

Na sinterização de amostras de Ag com 35% de W, em peso, houve problemas com a expansão das amostras mostrando que há necessidade de se usar procedimento diferente a do Ag-WC na preparação das amostras. Além disso, a molhabilidade do sistema Ag-W é diferente do Ag-WC causando resultados distintos.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem à DEGUSSA S.A., à CAPES e ao LabMat.

REFERÊNCIAS

- Aksay, I.A.; Hoge, C.E.; Pask, J.A., Wetting under Equilibrium and Nonequilibrium Conditions, *J. Physical Chemistry*, vol. 78, nº 12, (1974), p.1178.
- Brophy, J.H., The Sintering and Strength of Coated and Co-Reduced Nickel Tungsten Powder, *transactions of The Metallurgical Society of AIME* (1961), vol. 221.
- Delannay, F.; Froyen, L.; Deruyttere, A., Review: The Wetting of Solids by Molten Metals and Its Relations to the Preparation of Metal-Matrix Composites, *J. Material Science*, vol. 22, (1987).
- Furukawa, E., Estudo da Viabilidade Técnica da Fabricação de Contatos Elétricos Ag-30WC por Sinterização, dissertação de mestrado, 1996, UFSC.
- German, R.M.; *Powder Metallurgy Science*, MPIF (1984), New Jersey, USA, p.147.
- Gessinger, G.H.; Fischmeister, H.F., A Modified Model for the Sintering of Tungsten with Nickel Additions, *J. Less-Common Metals* (1972), 27.
- Hiemenz, P.C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 2th Edition, Marcel Dekker Inc., 1986, p.307
- Johnson, J.L.; German, R.M., Chemically Activated Liquid Phase Sintering of Tungsten-Cooper, *American Powder Metallurgy Institute* (1994), vol. 30, nº 1.
- Kingery, W.D., *Introduction to Ceramics*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, 1976, p. 183.
- Lenel, F.; *Powder Metallurgy - Principles and Applications*, MPIF (1980), New Jersey, USA, p.281.
- Mortimer, D.A.; Nicholas, M.; The Wetting of Carbon and Carbides by Cooper Alloys, *J. Materials Science*, vol. 8, (1973), p. 640.
- Murr, L.E., *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*, Addison-Wesley, 1975, p. 125.
- Pask, J.A.; Tomsia, A.P., Wetting, Surface Energies, Adhesion, and Interface Reaction Thermodynamics, *Engineers Material Handbook*, vol. 4: Ceramics and Glasses, ASM International, (1991), p.482.
- Tyson, W.R., Surface Energies of Solid Metals, *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol.14, nº 4, 1975, p. 312.
- Young, T., *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 95, 65, (1805).

INFLUENCE OF PARTICLE SIZE ON SINTERING OF ELECTRICAL CONTACTS WITH HIGH CONTENT OF LIQUID PHASE

Abstract. This work deals with different processes for Ag-base electrical contacts fabrication. The Ag-based contacts had 22 vol% of WC and W (Ag-30WC and Ag-35W, in wt%). With this high liquid volume (78%), the use of infiltration process is unfeasible because there is difficulty to make presintered skeleton with this high amount of open and interconnected porous volume.

In this work, samples of Ag-30WC and Ag-35W were sintered using the conventional sintering method: mixture, pressing and sintering above Ag's melting point. The objective was to establish the influence of particle size of WC (and W) and the influence of the Ni coated on final porosity. Three different particle's size of WC and W were used, all chemically Ni coated.

The phenomena of wetting is discussed to justify the difference between Ag-W and Ag-WC wetting behavior.

The results showed that is necessary to have a minimum particle size of powders (WC and W), both chemically Ni coated to obtain sintered samples with final porosity less than 5%.

Key-word: electrical contact, sintering, wettability