

INFLUÊNCIA DA DISPERSÃO DOS PÓS DE W E Cu NO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO W-Cu REALIZADO EM MOINHO PLANETÁRIO

*Franciné Alves da Costa

**Angelus Giuseppe Pereira da Silva

**Uílame Umbelino Gomes

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, *Departamento de Engenharia Mecânica,

**Departamento de Física, 59072-970, Natal, RN, Brasil. E-mail: francineac@yahoo.com

Resumo

A densificação do compósito W-Cu via sinterização por fase líquida é dificultada pela mútua insolubilidade entre W e Cu e baixa molhabilidade do W pelo Cu. Neste estudo, investigou-se a influência do tempo de dispersão em moinho planetário na cinética de formação do pó de W-Cu e na cinética de sinterização destes pós. A dilatométrica foi empregada para se estudar o comportamento de contração das amostras durante a sinterização. Uma microestrutura com 98% da densidade teórica e com uma alta homogeneidade estrutural foi obtida a uma temperatura de sinterização de 1165°C por 5min em atmosfera de H₂ para um pó de W-Cu moído por 92h.

Palavras-chave: Compósitos W-Cu, Produção de pós compósitos W-Cu e Ligas de W-Cu.

1. INTRODUÇÃO

O compósito W-Cu é empregado tradicionalmente em contatos elétricos por exibir simultaneamente alta condutividade térmica do cobre e elevada resistência à corrosão por arco elétrico devido ao tungstênio. Mais recentemente, este material tem sido empregado na construção de dissipadores de calor em dispositivos microeletrônicos (German et al, 1994). Este é um mercado bastante atraente para o compósito W-Cu e a Metalurgia do Pó (MP), através da sinterização por fase líquida, se apresenta como uma técnica potencial a ser empregada na fabricação destes produtos, devido a sua capacidade de produzir formas complexas com dimensões próximas as dimensões finais desejadas. Tradicionalmente na fabricação de contatos elétricos a técnica utilizada é a infiltração de um corpo pré-sinterizado de W por Cu líquido (Moon & Lee, 1979 e Lassner & Schubert, 1999). O empecilho para o processamento deste compósito por sinterização em fase líquida é a baixa sinterabilidade do sistema W-Cu, consequência da mútua insolubilidade entre o W e Cu e da baixa molhabilidade do W pelo Cu líquido (Chongliang et al., 1993; Johnson & German, 1994 e 1996 e Upadhyaya & German, 1998).

Apesar da baixa sinterabilidade do compósito W-Cu, uma estrutura com alta homogeneidade estrutural e uma densidade próxima da densidade teórica pode ser obtida através da produção e utilização de um pó de W-Cu formado por partículas compósitas W-Cu (Hong, 1993 e Moon et al, 1997). Isto demonstra que a densificação do compósito W-Cu está diretamente relacionada, principalmente, à dispersão do tungstênio e cobre, através da obtenção de partículas compósitas W-Cu, e da sinterização do mesmo.

O objetivo deste trabalho é investigar a influência de alguns parâmetros do processo de produção do pó de W-Cu na forma das partículas do pó de W-Cu que resulte em elevada sinterabilidade e densificação do compósito W-Cu. Para alcançar este objetivo, o tempo de dispersão em moinho planetário variou de 1 a 92 horas de moagem, com a finalidade de se determinar seu efeito na cinética de sinterização do W-47%volCu. A densidade verde, a densidade do sinterizado e a contração foram medidas e a forma e tamanho das partículas do pó de W-Cu e a estrutura final foram observadas através da microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Dois diferentes pós de tungstênio (0,68 μ m e 1,92 μ m) foram selecionados para este estudo, com a finalidade de se investigar a influência do tamanho de partícula e a dispersão das partículas na cinética de sinterização do compósito W-Cu. As características dos pós de tungstênio estão listadas na tabela 1. Um pó de cobre com tamanho médio de partícula de 10 μ m, medido por microscopia eletrônica de varredura, e obtido através de atomização foi usado na preparação do compósito W-Cu. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos pós de tungstênio e de cobre são mostradas nas figuras 1 e 2 respectivamente.

Tabela 1. Características dos pós de tungstênio com 0,68 μ m (Wfino) e 1,92 μ m (Wgrosso), conforme fornecido pelo fabricante.

FORNECEDOR	W. B. H.	W. B. H.
Designação	4870/95	1316/97
Distribuição do tamanho de partícula sedigrafia		
D ₁₀ (μ m)	0,42	1,30
D ₅₀ (μ m)	0,54	2,03
D ₉₀ (μ m)	0,92	3,88
Tamanho de partícula Fischer	0,68	1,92
Área superficial específica (m ² /g)	0,6849	0,2530
Densidade (g/cm ³)	19,30	19,30

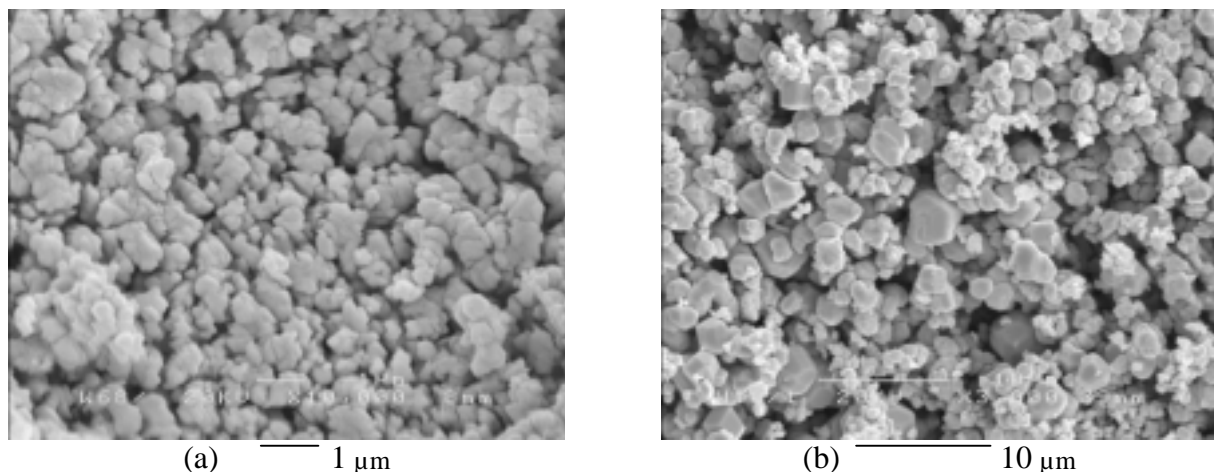


Figura 1. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos pós de tungstênio (a) pó de Wfino com 0,68 μ m, (b) pó Wgrosso com 1,92 μ m.

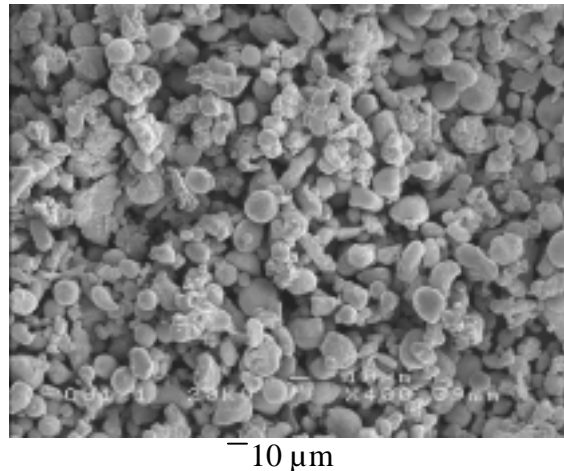


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do pó cobre com tamanho médio de partícula igual a $10\mu\text{m}$.

O método de obtenção do pó de W-Cu se deu através da moagem em moinho planetário a uma velocidade no valor de cinco unidades, conforme escala de um a dez apresentada no equipamento. Os pós elementares de W e Cu foram colocados em um recipiente de metal duro juntamente com as quatro bolas ($d=14,3\text{mm}$), também de metal duro, e o restante do volume do recipiente foi preenchido com ciclohexano, que tinha a função de minimizar ou evitar a oxidação dos pós durante a moagem. O recipiente possui uma capacidade de 50ml e o volume ocupado pelos corpos de moagem era de aproximadamente 13,6% do volume do recipiente. Desta forma, várias ligas de W-Cu, com uma composição de 47% volCu, foram produzidas com o tempo de moagem variando de 1 a 92 horas. A tabela 2 mostra as ligas e as condições de dispersão destas em moinho planetário. Esta variação no tempo de moagem tinha o objetivo de se investigar a influência do tempo de moagem em moinho planetário nas características do pó de W-Cu e na cinética de sinterização do composto W-Cu.

Tabela 2. Condições de moagem das ligas de W-Cu para uma composição de 47% volCu.

Designação das ligas de W-47%volCu	Tempo de Moagem (h)
C47-P1	1
C47-P6	6
C47-Pf92	92
C47-Pf25	25

Após a moagem, os pós de W-Cu foram secados através da destilação por rotavapor em aproximadamente 70°C e peneirados em uma peneira de 60 mesh para aglomerar os pós e melhorar sua compressibilidade durante a compactação. Os pós foram compactados a 221MPa em uma matriz cilíndrica de aço inoxidável com 6,06mm de diâmetro e as amostras mediam 6,06mm em diâmetro e aproximadamente 4mm de altura. Nenhum ligante foi adicionado ao pó, porém um óleo lubrificante foi aplicado na superfície dos pistões e na cavidade da matriz para lubrificar as partes móveis da matriz durante a compactação.

As sinterizações foram realizadas em atmosfera de H_2 em temperaturas variando de 1075°C a 1200°C . A taxa de aquecimento usada foi de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e o tempo de isoterma variou de 5 a 60 minutos. As curvas de contração e da taxa de contração foram obtidas através de sinterização dilatométrica.

A massa e as dimensões das amostras verdes foram medidas e as densidades foram calculadas. As densidades das amostras sinterizadas a 1075°C foram calculadas pelo método

massa/volume devido a grande porosidade apresentada nestas amostras. Já para as amostras sinterizadas em temperaturas mais elevadas, as densidades foram calculadas pelo princípio de *Archimedes*. As amostras foram seccionadas e polidas, em seguida, algumas foram atacadas com *Murakami* para análise metalográfica por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3. RESULTADOS

Recentes pesquisas (Kim et al., 1997, 1998 e 1999 e Da Costa, 2000) demonstraram que o uso de alta energia e longo tempo de moagem modifica a forma do pó de W-Cu e aumenta a sinterabilidade do composto W-Cu. Para verificar a influência do tempo de moagem em moinho planetário nas características do pó de W-Cu, duas ligas de W-Cu foram produzidas por 1 e 6 horas de moagem usando pó de W grosso. A figura 3 mostra as microscopias eletrônicas de varredura dos pós de W-Cu para as duas ligas.

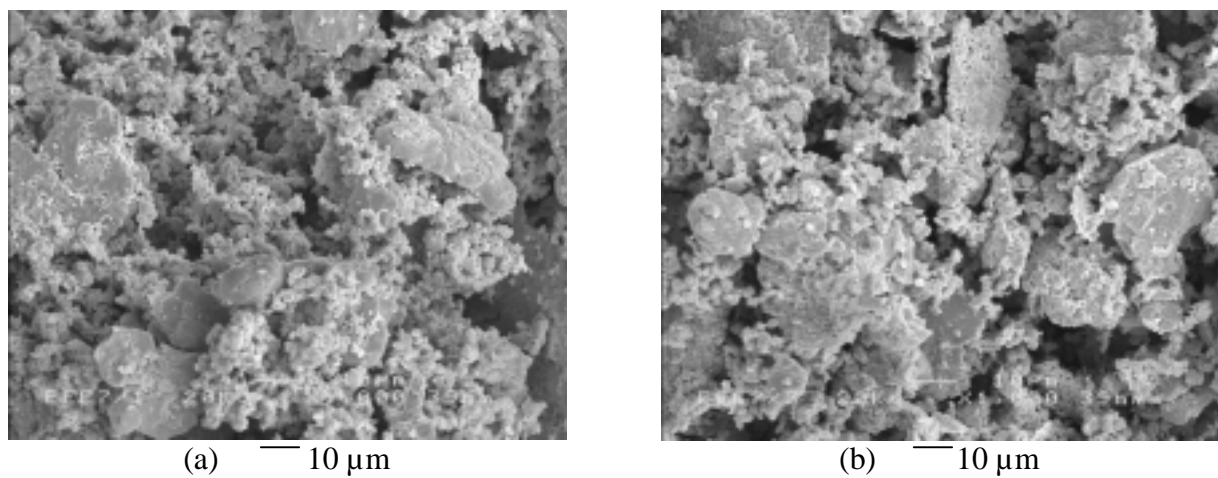


Figura 3. Morfologia e dispersão das partículas dos pós de W e Cu moídos em moinho planetário para as ligas (a) C47-P1 e (b) C47-P6.

A figura 4 mostra as microscopias eletrônicas de varredura dos pós de W-Cu para as ligas C47-Pf25 e C47-Pf92 usando pó de W fino.

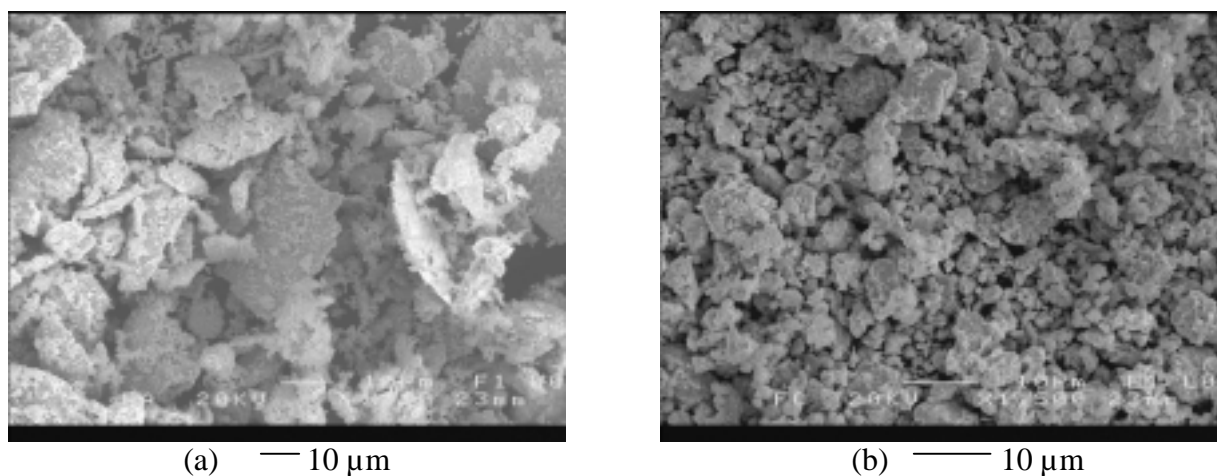


Figura 4. Morfologia do pó de W-Cu moído em moinho planetário por 25h e 92h através de imagens de elétrons secundários para a liga (a) C47-Pf25 e (b) C47-Pf92.

Observa-se nas figuras 3 e 4, que à medida que se aumenta o tempo de moagem as partículas de tungstênio começam a ser encravadas nas partículas de cobre, e estas, por serem dúcteis, começam a se deformarem. Pode-se observar, também, que com 25 h de moagem o pó de W-47%volCu já não possui mais partículas de tungstênio livres e as partículas compósitas W-Cu formadas são grandes e em forma de plaquetas. Quando se aumenta o tempo de moagem para 92 h, ocorre uma fragmentação destas grandes partículas compósitas e das partículas de tungstênio, aumentando a dispersão e interação do tungstênio na matriz de cobre.

Para constatar se houve amorfização dos constituintes (W e Cu) uma difração de raio-x foi realizada no pó de W-Cu, produzido com pó de W grosso e moído por 92h, conforme visto na figura 5.

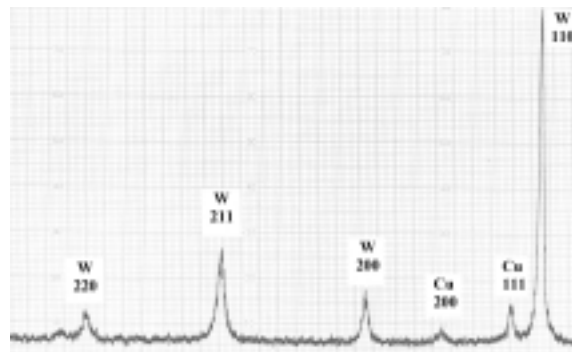


Figura 5. Difração de raio-x do pó de W-Cu da liga C47-P92 moído em moinho planetário por 92 h e produzido com pó de W grosso.

A difração de raio-x apresenta quatro picos característicos do tungstênio, onde o primeiro possui grande intensidade. A presença destes picos, na difração de raio-x, confirma a cristalinidade do pó de tungstênio. Já com relação ao cobre, esta difração apresenta dois picos de baixa intensidade, o que se deve a uma certa desorganização na sua estrutura cristalina, ou seja, houve uma amorfização de parte do cobre produzida pelo processo de moagem.

Para se entender o comportamento de contração das amostras durante a sinterização, as curvas de contração e da taxa de contração foram obtidas para a liga C47-Pf92, as quais são mostradas na figura 6.

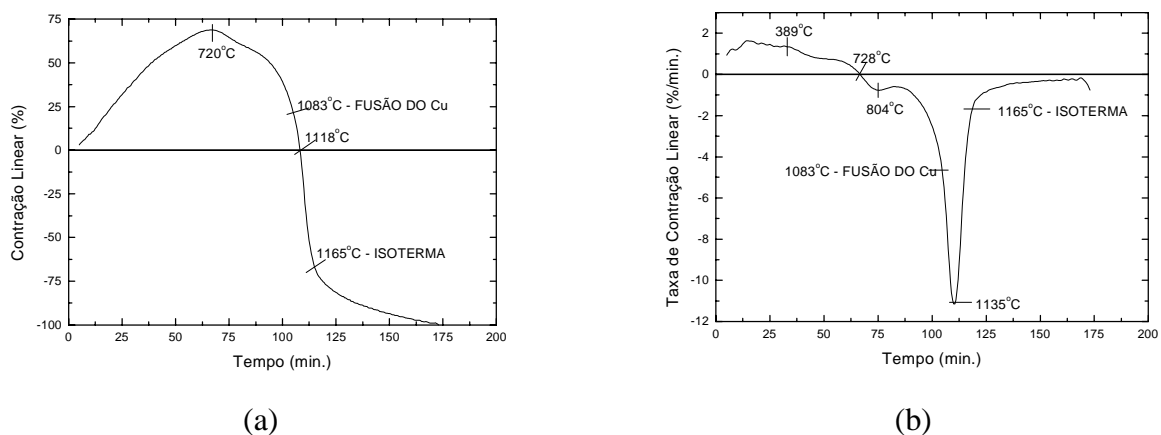


Figura 6. (a) curva de contração e (b) curva da taxa de contração da liga C47-Pf92 sinterizada a 1165°C por 60min de isoterma em atmosfera de H₂.

As curvas dilatométricas mostram que a contração passa a dominar o processo de sinterização ainda em sinterização por fase sólida (730°C) e apresenta velocidade de contração máxima a temperatura pouco acima do ponto de fusão do cobre. Observa-se ainda, que a maior parte da contração ou densificação do composto ocorre durante a fusão do cobre, quando ocorre o rearranjo das partículas de tungstênio.

Com intuito de verificar a influência do tempo de moagem na cinética de sinterização, as ligas C47-P1 e C47-P6 foram sinterizadas em estado sólido a 1075°C por 60min de isoterma e as ligas C47-Pf25 e C47-Pf92 foram sinterizadas em fase líquida a 1165°C por 5min de isoterma, conforme mostrado na figura 7.

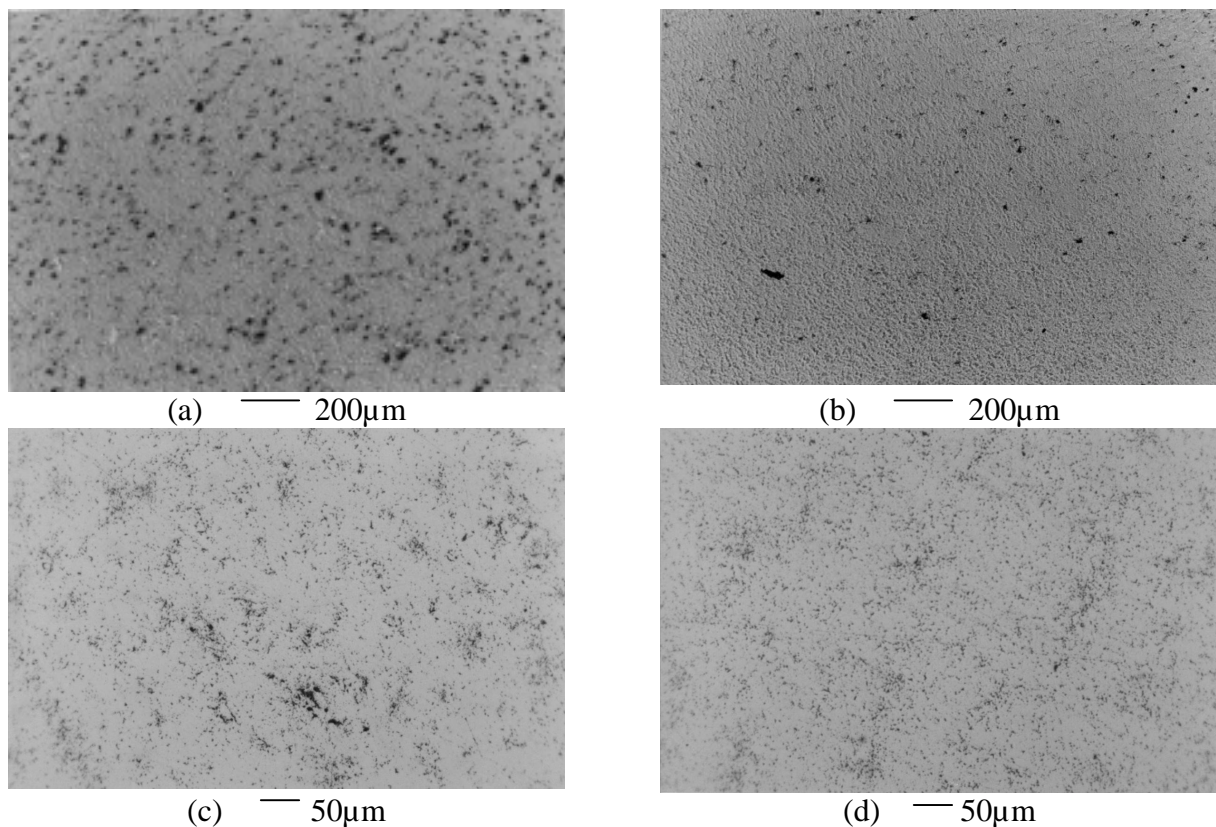


Figura 7. Micrografias óticas das amostras sinterizadas a 1075°C por 60min de isoterma para as ligas (a) C47-P1 e (b) C47-P6 e sinterizadas a 1165°C por 5min de isoterma para as ligas (c) C47-Pf25 e (d) C47-Pf92, respectivamente.

As microestruturas obtidas com pó de W-47%volCu, os quais foram produzidos em moinho planetário por 1 e 6 h, e sinterizadas tanto em estado sólido como em estado líquido, apresentaram grande volume de poros residuais e alta heterogeneidade estrutural. Ao contrário destas, as microestruturas obtidas com pó de W-47%volCu e produzidos em moinho planetário por 25 e 92 h, apresentaram significativa densificação e homogeneidade estrutural em sinterização por fase líquida por apenas 5 minutos de isoterma, conforme observado na figura 7.

4. DISCUSSÃO

4.1 Influência do tempo de dispersão em moinho planetário na forma do pó de W-Cu.

O efeito do tempo de moagem na dispersão do W e Cu e na formação de partículas compósitas W-Cu, onde o W e o Cu estão intimamente interligados, formando uma nova partícula com forma e tamanho diferente das partículas originais, é observado nos pós de W-Cu com 47% volCu moídos de 1h a 6h (figura 3). Este efeito é efetivamente confirmado neste mesmo tipo de pó moído em moinho planetário por 92 (figura 4). A medida que se aumenta o tempo de moagem de 1h até 6h pode ser observado, figura 3, uma significativa redução da quantidade de partículas de W livres e há formação de uma nova partícula composta por Cu deformado com W encravado nesta. Quando se aumenta o tempo de moagem para 25h, observa-se uma total ausência de partículas de W livres e embora todas as partículas existentes sejam compósitas, estas ainda possuem um tamanho muito grande e uma forma de finas plaquetas não homogêneas. Com o aumento do tempo de moagem para 92h, as partículas compósitas W-Cu, juntamente com as partículas de W, se fragmentam produzindo maior dispersão do W e do Cu e maior homogeneização destas partículas. Portanto, o aumento do tempo de moagem produz uma maior dispersão e interação entre os constituintes (W e Cu) do pó de W-Cu, uma diminuição no tamanho de partícula de W e conduz a formação de partículas compósitas W-Cu.

Com a formação e fragmentação das partículas compósitas W-Cu não é mais possível distinguir o W e o Cu, porém a moagem do pó de W-Cu por 92h não é capaz de amorfizar todo o Cu, muito menos o W e não introduziu nenhum tipo de impureza (Co) ao pó de W-Cu durante o processo de moagem. Pois, conforme observado na figura 5, o tungstênio apresenta quatro picos característicos, indicando que a estrutura cristalina do tungstênio foi mantida. Já o cobre apresenta dois pequenos picos, o que demonstra o quanto a rede cristalina foi desestruturada, porém, sua presença indica que ainda há uma organização na estrutura cristalina do cobre.

4.2 Influência do tempo de dispersão na cinética de sinterização do compósito W-Cu.

A forma das partículas do pó de W-Cu é afetada significativamente pelo tempo de dispersão e moagem e esta produz uma marcante influência na cinética de sinterização e na homogeneização da estrutura do compósito W-Cu. Nas estruturas sinterizadas das ligas C47-P1 a C47-P6 já pode ser observado uma marcante evolução na densificação e no fechamento da porosidade, as quais se deve a maior formação de partículas compósitas W-Cu quando se aumenta o tempo de moagem de 1h para 6h. Com o aumento do tempo de moagem para 92h se obtém partículas compósitas W-Cu e estas produzem maior homogeneização do pó de W-Cu e distribui o W intimamente dentro das partículas individuais do pó de W-Cu. Portanto, uma amostra da liga C47-Pf92 (figura 7), moída em moinho planetário por 92h e sinterizada a 1165°C por 5min, obteve uma densidade de 98% da densidade teórica, enquanto a liga C47-Pf25, moída em moinho planetário por apenas 25h e sinterizada nas mesmas condições de temperatura e tempo, já obteve um densidade de 95% da densidade teórica.

4.3 Comportamento de contração dos pós de W-Cu formados por partículas compósitas W-Cu durante a sinterização.

Estas partículas compósitas W-Cu se ligam mais facilmente e o Cu começa a preencher a porosidade existente entre estas partículas e a produzir contração das mesmas já durante a sinterização por fase sólida. Desta forma, ocorre uma marcante contração da estrutura durante a sinterização em estado sólido e quando da fusão do Cu, um grande rearranjo dos grãos de W conduz a uma grande densificação da estrutura, fazendo com que quase toda contração seja alcançada até a temperatura atingir a isoterma da sinterização, conforme visto na figura 5. A

curva de contração mostra que a 720°C o processo de sinterização que se opõe a expansão e conduz à contração já começa a atuar e logo após a fusão do Cu, a 1118°C, o processo de contração passa a dominar a sinterização. A curva da taxa de contração é caracterizada por um grande pico, que está relacionado a fusão do Cu e ao rearranjo dos grãos de W. Observa-se nesta curva que durante a fase de aquecimento, acima de 1135°C, a velocidade de contração cai rapidamente, significando dizer que durante o rearranjo dos grãos de W a estrutura conduz à quase total contração estrutural e quando da chegada da isoterma, esta desativa ou minimiza este processo de rearranjo, fazendo com que a velocidade de contração caia lentamente. Na fase de isoterma, a estrutura se contrai devido ao preenchimento dos poros remanescentes pelo Cu líquido e ao lento processo de rearranjo dos grãos de W.

5. CONCLUSÕES

A presença de choques provoca a deformação dos componentes e o aparecimento de partículas compósitas W-Cu.

O tempo de moagem, sob determinadas condições de energia por choque e choques por segundo, determina o número de partículas compósitas W-Cu, o tamanho destas partículas e o número de partículas de tungstênio livres.

As partículas compósitas W-Cu tendem a se fragmentar com o prosseguimento da moagem devido ao encruamento das partículas e aos choques produzidas pelos corpos de moagem.

A presença de partículas compósitas W-Cu é fator importante para a obtenção de altas densidades finais e sua presença modifica o aspecto estrutural.

Pós com partículas compósitas W-Cu sinterizam mais e mais cedo devido à sinterização do cobre contido em cada partícula, de modo que a densidade relativa final pouco depende da composição ou do conteúdo de cobre.

O pó de tungstênio tem seu tamanho bastante reduzido durante a moagem para a formação de pós compósitos W-Cu, porém não chega a ser amorfizado.

O uso de partículas compósitas W-Cu pode levar a densificação total da estrutura do compósito W-Cu a uma temperatura de 1200°C.

6. AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Wolf-Dieter Schubert pela colaboração e apoio durante a realização das caracterizações das ligas de W-Cu, a Universidade Técnica de Viena por nos haver disponibilizado os seus laboratórios durante a realização das caracterizações e a CAPES, Projeto Nordeste/CNPq, FINEP e RHAE/CNPq pelo apoio financeiro.

7. REFERÊNCIAS

- Chongliang, Q. et al., 1993, “A Study on Fine Grain W-Cu Electrode Material with High Homogeneity”, Proceedings of the 13th Inter. Plansee Seminar, Vol. 1, Reutte, Ed. Metallwerk Plansee, p. 461-70.
- Da Costa, F. A., 2000, “Estudo da Sinterização de Ligas de W-Cu”, Dissertação (Mestrado em Materiais e Estruturas Especiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, R.N., Brasil, 178p.
- German, R. M., Hens, K. F. & Johnson, J. L., 1994, “Powder Metallurgy Processing of Thermal Management Materials for Microelectronic Applications”, The International J. of Powder Metallurgy, Vol. 30, nº 2, p. 205-16.

- Hong, M. H. et al., 1993, "Densification Behavior of Ball-Milled W-Cu Composite Powder", Proceedings of the 13th International Plansee Seminar, Vol. 1, Reutte, Ed. Metallwerk Plansee, p. 451-60.
- Johnson, J. L. & German, R. M., 1996, "Solid-State Contributions to Densification During Liquid-Phase Sintering", Metallurgical and Materials Transactions P B, Vol. 27B, p. 901-9.
- Johnson, J. L. & German, R. M., 1994, "Chemically Activated Liquid Phase Sintering of Tungsten-Copper", The Inter. Journal of Powder Metallurgy, Vol. 30, n° 1, p. 91-102.
- Kim, J. C. et al., 1999, "Metal Injection Molding of Nanostructured W-Cu Composite Powder", The International Journal of Powder Metallurgy, Vol. 35, n° 4, p. 47-55.
- Kim, J. C. et al., 1998, "Densification Behavior of Mechanically Alloyed W-Cu Powder by the Double Rearrangement Process", Escripta Materialia, Vol. 39, n° 6, p. 669-76.
- Kim, J. C. & Moon, I. H., 1997, "Sintering of Nanostructured W-Cu Alloys Prepared by Mechanical Alloying", NanoStructured Materials, Vol. 10, n° 2, p. 283-90.
- Lassner, E. & Schubert, W.-D., 1999, "Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds", Vol. 1. Ed. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, p. 270-281.
- Moon, I. H. & Lee, J. S., 1979, "Activated Sintering of Tungsten-Copper Contact Materials", Powder Metallurgy, n° 1 p. 5-7.
- Moon, I. H., Ryu, S. S. & Kim, J. C., 1997, "Sintering Behaviour of Mechanical Alloyed W-Cu Composite Powder", Proceedings of the 14th International Plansee Seminar, Vol. 1, Reutte, Ed. Metallwerk Plansee, p. 16-26.
- Upadhyaya, A. & German, R. M., 1998, "Densification and Dilation of Sintered W-Cu Alloys", The Int. J. of Powder Metallurgy., Vol. 34, n° 2, p. 43-55.